This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Revue générale de chimie pure & appliquée

Digitized by Google

Sci 1280.100

HARVARD COLLEGE LIBRARY

BOUGHT FROM THE INCOME OF THE FUND
BEQUEATHED BY
PETER PAUL FRANCIS DEGRAND
(1787–1855)
OF BOSTON

FOR FRENCH WORKS AND PERIODICALS ON THE EXACT SCIENCES
AND ON CHEMISTRY, ASTRONOMY AND OTHER SCIENCES
APPLIED TO THE ARTS AND TO NAVIGATION

SCIENCE CENTER LIBRARY

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE

DE

CHIMIE

PURE ET APPLIQUÉE

QUATRIÈME ANNÉE

TOME QUATRIÈME FORMANT LE TOME V DE LA SÉRIE

Digitized by Google

1280.100

PARIS. — IMPRIMERIES CERF.

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE
DE
CHIMIE
PURE ET APPLIQUÉE

FONDÉE PAR

Charles FRIEDEL
MEMBRE DE L'INSTITUT
PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE A LA SORBONNE

ET

George F. JAUBERT
DOCTEUR ÈS SCIENCES
ANCIEN PRÉPARATEUR A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

Directeur :

George F. JAUBERT
DOCTEUR ÈS SCIENCES
ANCIEN PRÉPARATEUR DE CHIMIE A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

TOME CINQUIÈME

JANVIER-DÉCEMBRE 1902

PARIS

Bureau de la Revue :
155, BOULEVARD MALESHERBES

1902

Digitized by Google

HARVARD COLLEGE
SEP 11 1920
LIBRARY
Degrand fund

Digitized by Google

Au Lecteur

La *Revue Générale de Chimie pure et appliquée* entre dans sa quatrième année.

Mensuelle au début, elle donnait alors des numéros de 40 pages, consacrés presqu'exclusivement à la publication d'articles de fond. Dès la seconde année, la *Revue* devenait bi-mensuelle, donnant sans augmentation de prix, deux numéros de 40 pages au lieu d'un. Cette bimensualité — dans l'esprit de son directeur, tout au moins — ne devait être que temporaire et aurait dû prendre fin avec l'année mémorable de l'Exposition universelle, mais la création du *Répertoire général de Chimie pure et appliquée*, décidée dès la fin de 1900, imposa le maintien des deux numéros mensuels : il eût été impossible en effet, en ne donnant qu'un seul numéro par mois, de renseigner promptement les lecteurs sur les travaux des chimistes du monde entier.

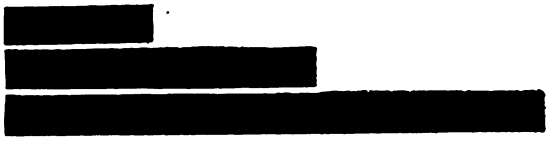
Ces deux numéros même furent insuffisants : il fallut augmenter le nombre des pages et c'est ainsi que la *Revue* a donné en 1901, 700 pages d'articles de fond et 552 pages de Répertoire, soit au total 1.252 pages. Le numéro ressort donc avec une moyenne de plus de 52 pages — soit plus de 104 pages par mois — alors qu'en 1899, il ne dépassait pas 40 pages. Si nous ajoutons à ces 1.252 pages les 200 à 250 pages environ que forment les deux tables des matières nous atteignons le chiffre de 1.500 pages en 1901.

La *Revue* a donc presque triplé dans l'espace de 3 ans.

Le *Répertoire* a extrait, en 1901, près de 4.000 travaux parus dans les périodiques du monde entier.

Si nous le comparons aux grands périodiques analogues publiés par les Sociétés chimiques de Paris et de Berlin, nous voyons qu'il occupe une place importante, nous pouvons même dire prépondérante, parmi les publications s'adressant aux peuples de langue latine. Le *Répertoire* se rapproche, par le nombre des extraits, du journal de la Société chimique de Berlin : le *Chemisches Centralblatt*, et son prix est le meilleur marché *sans exception* de tous les périodiques chimiques. Ainsi, si nous comparons le premier semestre universitaire écoulé : Janvier-Juillet 1901 nous voyons que le *Répertoire général de Chimie* a rendu compte, pendant ces sept mois seulement, de 2.018 travaux, le *Bulletin de la Société chimique de Paris* de 931 et le *Chemisches Centralblatt* de 3.686.

Le graphique suivant exprime schématiquement cette comparaison :

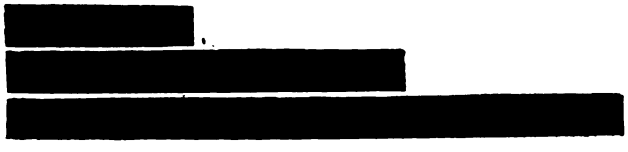


Bl. Soc. chim.	931	extraits.
Répertoire	2.018	—
Ch. Centralblatt	3.686	—

Si nous comparons maintenant les prix de ces différents journaux nous voyons que l'extrait ressort à :

0centime,57 pour le *Répertoire général de Chimie*
1centime,19 pour le *Chemisches Centralblatt*
1centime,88 pour le *Bulletin de la Société chimique de Paris*

Cette comparaison est rendue schématiquement par le graphique suivant :



Prix du *Répertoire général de Chimie.*
Prix du *Chemisches Centralblatt.*
Prix du *Bulletin Société chim. de Paris.*

Et maintenant quel est notre programme pour 1902 ?

Agrandir encore la *Revue :* à partir de ce numéro, la Chronique passe dans les pages de garde, et un certain nombre de pages nouvelles — 150 environ dans l'année — seront ainsi disponibles. La *Revue* deviendra donc plus substantielle encore, plus documentaire et sera de plus en plus le journal d'informations scientifiques promptement et complètement informé.

Nos lecteurs savent que nous n'avons jamais rien négligé pour cela, et ceux qui nous suivent depuis trois ans ont pu voir que nous avons toujours plus tenu que nous n'avions promis.

LA DIRECTION.

Digitized by Google

L'ÉTAT ACTUEL
DE L'INDUSTRIE DU GRÈS

PAR M. ALBERT GRANGER
Professeur à la Manufacture nationale de Sèvres.

Sous le nom de *grès* on ne doit comprendre que les produits présentant les caractères suivants : poterie à pâte dense, dure, sonore, opaque à grains plus ou moins fins, à cassure vitrifiée avec ou sans glaçure. Beaucoup de terres cuites ont été dénommées grès ; examinées avec soin, elles laissent apercevoir une structure plus ou moins poreuse, qui les différencie nettement du grès. Ainsi un trait d'encre passé sur la pâte pénètre dans la masse et s'étale, ce qui ne doit pas se produire avec un vrai grès. Nous ne nous occuperons naturellement dans cet article que du grès véritable.

Les grès appartiennent à deux types : les *grès cérames communs* et les *grès cérames fins*. On emploie aussi les désignations de *grès naturels* pour les premiers et de *grès composés* pour les seconds.

Le *grès cérame commun*, qui est le plus répandu, est fait avec une argile capable de prendre par la cuisson une texture vitrifiée. Dans le *grès fin composé*, on a recours à l'adjonction de matières auxiliaires, jouant le rôle de fondant, qui apportent la fusibilité nécessaire pour que la masse soit suffisamment vitrifiée.

I. — GRÈS NATUREL

§ 1. — *Historique et Généralités.*

Le grès n'était pas connu en Europe avant le XVe siècle. Les grès cérames fabriqués en Allemagne et en Flandre dans les XVIe et XVIIe siècles ont eu une grande célébrité ; leur fabrication s'était localisée principalement dans les pays peu éloignés du Rhin. Les potiers de grès étaient nombreux dans le bassin de ce fleuve et ils s'étaient acquis une réputation méritée par la perfection de leurs travaux. La poterie de grès, à ce moment, était une vaisselle de luxe ; elle atteignait sa plus grande splendeur au milieu du XVIe siècle. Ces grès allemands et flamands ont des formes et un décor tout particuliers ; leur mode d'ornementation se compose principalement de figurines en relief.

Certaines de ces poteries de grès ont reçu des émaux colorés en bleu le plus souvent. Leur originalité les a toujours fait rechercher par les collectionneurs, aussi en rencontre-t-on de nombreux exemplaires dans les musées.

Raeren (faisant partie autrefois de la province de Limburg), petite ville située au sud d'Aix-la-Chapelle, est célèbre par sa fabrication et les grès de Raeren sont très appréciés des antiquaires.

Dans le pays du Rhin la fabrication se développa surtout dans la région qui s'étend de Coblence à Cologne ; des gisements de terre très propres à la fabrication du grès furent évidemment la cause de la réunion des potiers en ces points. Siegbourg et Frechen, près de Cologne, ont laissé de beaux spécimens. On trouve encore des fabricants de grès dans le Rheinland ; à Höhr et à Grenzhausen, dans le Nassau, on a conservé l'activité laborieuse d'autrefois.

En Bavière, Kreussen, au sud de Bayreuth, s'est distingué également par sa fabrication.

La France devait fabriquer du grès aux mêmes époques. Le Beauvaisis était déjà célèbre à la fin du XVe siècle, mais il faut remarquer cependant que les produits auxquels font allusion les écrivains et les chroniqueurs, ne sont pas spécifiés d'une manière spéciale comme étant des grès. On parle, par exemple, des poteries de Savignies (le mot poterie n'entraîne pas que les pièces dont il est question sont forcément des grès). Savignies était célèbre avant la Renaissance et il est probable que les poteries, mentionnées avec cette origine, étaient des vases de grès.

Le musée céramique de la manufacture nationale de Sèvres possède une bouteille de grès, que l'on croit être de la fabrication de Beauvais, et qui remonterait au règne de Charles VIII. On estimait assez les grès pour les offrir aux souverains de passage dans la région. François Ier, se rendant à Arras, traversa Beauvais en 1520 ; le chapitre diocésain décida d'offrir à la reine, qui accompagnait le roi dans ce voyage, des vases de Saveignies, disent les documents du temps. Saveignies est une vieille orthographe de Savignies ; on la retrouve dans le *Traité des arts céramiques* de BRONGNIART.

Le Nivernais a fabriqué du grès de bonne heure et les produits du Nivernais peuvent être confondus parfois avec les grès du Beauvaisis, car ils ne présentent pas de différences bien tranchées entre eux.

Digitized by Google

Les terres à grès étant relativement nombreuses à la surface du globe, il n'y a rien d'étonnant à ce que le grès se soit développé dans beaucoup de pays. L'Angleterre, par exemple, a fait également du grès. Les débuts de sa fabrication sont postérieurs au XVIe siècle probablement, comme tendrait à le faire croire le document suivant, cité par LAMBERT dans son étude sur la fabrication anglaise. C'est une requête adressée à la reine Elisabeth.

« Attendu que le sieur GARNET-TYNES, un étranger demeurant à Aix-la-Chapelle, dans un pays étranger au delà de la mer et qui n'est pas un sujet de Sa Majesté, accapare toutes les poteries faites à Cologne, *les pots à boire en grès*, et les transporte seulement dans le royaume d'Angleterre et les vend, — qu'il plaise à Votre Majesté, garantir au sieur SIMPSON plein pouvoir et seule licence pour pouvoir transporter et introduire dans ce royaume les mêmes ou tout à fait pareils pots à boire; et ledit sieur SIMPSON peut vous assurer que cela ne sera préjudiciable à aucun sujet de Votre Majesté, mais qu'il les approvisionnera abondamment, qu'il leur vendra à un prix aussi raisonnable que les autres ont vendu jusqu'ici.

» Il s'engage aussi à doubler les droits de douane payés jusqu'ici dans les meilleures années.

» Il veut aussi introduire la fabrication de ces pots dans quelques villes en décadence de ce royaume, et de la sorte plusieurs centaines de pauvres gens auraient de l'ouvrage. »

Ce passage prouve bien que sous le règne de la reine Elisabeth la fabrication des vases à boire en grès n'existait pas dans le Royaume-Uni. Plus tard elle s'est créée et développée et l'on trouve que le grès anglais a été en usage au XVIIe siècle.

Ce genre d'industrie s'est développé aussi dans d'autres contrées.

Les Orientaux, chez lesquels la céramique avait pris un essor très développé, bien avant que les Européens n'aient cherché à tirer parti des ressources diverses de cette industrie, ont également fabriqué des grès. Leur décor et leur forme ont subi naturellement l'influence du milieu dans lequel ils ont été fabriqués; on trouve chez les Japonais et les Chinois une connaissance parfaite de la matière et du parti que l'on en peut tirer.

Pour la fabrication du grès il est nécessaire d'avoir à sa disposition une argile plastique, commode à façonner et capable de prendre au feu une texture compacte par suite de la vitrification de la masse. Le grès n'a pas la transparence de la porcelaine, il est opaque et se distingue nettement de cette poterie, sa parente, par son manque de translucidité.

Cuite à une température suffisamment élevée l'argile à grès se vitrifie. Ce phénomène est dû à la présence de matières étrangères jouant le rôle de fondant. Suivant la nature de ces substances additionnelles l'argile est plus ou moins facile à cuire en grès; après cuisson son aspect varie avec la composition des matériaux accessoires.

Comme type d'argiles à grès nous pouvons citer les terres de Höhr (Hesse-Nassau) et des Gâtines (Nièvre); elles contiennent :

	Höhr.	Gâtines.
Silice	70,12	67,21
Alumine	21,43	21,53
Oxyde ferrique	0,77	1,05
Anhydride titanique	—	0,86
Chaux	—	0,24
Magnésie	0,39	—
Potasse	2,62	1,90
Soude		0,39
Perte au rouge	4,92	6,74

Ces argiles renferment plus de 2 % d'alcalis. Cette teneur en alcalis se retrouve dans la plupart des terres à grès; quelquefois pourtant le rôle de fondant est dévolu à l'oxyde de fer dont la teneur est alors prédominante. SALVÉTAT a indiqué des grès japonais comme ne renfermant que des traces d'alcalis, mais contenant en revanche 15,58 % d'oxyde de fer.

La couleur que prendra le grès après cuisson, dépendra de la quantité d'oxyde de fer que l'argile, servant à le constituer, pourra renfermer et de la manière dont il aura été cuit. Une atmosphère oxydante développera un ton rouge ou jaune par suite de la présence d'oxyde ferrique dans la pâte; une cuisson en atmosphère réductrice amènera le fer à l'état ferreux, état sous lequel il n'a presque plus de pouvoir colorant.

Les potiers du XVIe siècle de la région du Rhin ont fabriqué des grès presque blancs; la masse ne présente qu'une pointe de jaune. Leur matière première était une terre cuisant jaunâtre: au moyen d'une réduction convenable ils ont pu empêcher cette coloration fâcheuse de se produire. Ordinairement le grès est coloré d'une manière plus décidée; ces grès blanchâtres ne servent qu'à la confection d'objets plus recherchés que la poterie de grès usuelle.

Le grès usuel est ordinairement jaune ou gris. Les touries, les terrines, les vases à piles, les cuviers à galvanoplastie ont une cassure nettement jaunâtre. La couverte alcaline

Digitized by Google

obtenue par le salage retient souvent du fer qui donne à la surface une teinte plus décidée qu'à l'intérieur de la pâte. Certains grès, pour lesquels la cuisson a été plus réductrice, sont exempts de cette teinte jaune superficielle; ils ont un aspect d'un gris bleuté très net : tels sont les cruchons, quelques bouteilles à encre, etc.

Dans les grès de la Chine et du Japon la teinte de la pâte passe au rouge; la cassure est brune ou brun rouge par suite de la forte teneur de la pâte en oxyde de fer. On trouve aussi cette coloration dans certains grès destinés aux usages industriels.

Le grès, en Europe du moins, est surtout employé pour la confection de poteries d'usage. Son rôle de poterie de luxe n'a pas eu une longue durée. La faïence stannifère avait dû lui porter un coup sensible; son développement s'effectuait fatalement aux dépens du grès. A côté de nombreux défauts, la faïence émaillée avait des avantages que ne pouvait offrir le grès. Elle était moins lourde que lui et pouvait recevoir un décor éclatant aux couleurs plus variées. La création de la faïence fine, les perfectionnements apportés à la fabrication de la porcelaine ont réduit considérablement certains usages du grès. De nos jours quelques céramistes ont bien fait des grès d'art, mais la fabrication de ces quelques pièces ne peut pas entrer en ligne de compte avec la production intense du grès domestique et du grès industriel.

§ 2. — *Le Beauvaisis et le Nassau.*

La fabrication du grès est restée stationnaire dans beaucoup d'endroits. Les procédés employés sont très simples et les perfectionnements n'ont pénétré que lentement. Le grès est resté encore entre les mains de beaucoup de petits potiers qui n'utilisent qu'un nombre restreint d'ouvriers et travaillent avec une installation modeste. On rencontre bien des usines outillées d'une manière moderne, mais leur nombre est encore peu élevé; en général, ces fabriques s'occupent principalement des pièces compliquées que les gréiers des campagnes ne peuvent exécuter facilement par suite de l'insuffisance de leur matériel.

On trouve dans certaines régions des fours analogues à ceux que l'on employait il y a au moins un siècle et demi.

En France on rencontre un groupement important de petites fabriques dans le Beauvaisis. Armentières, Auneuil, Saint-Germain-la-Poterie, Saint-Just-des-Marais, Ons-en-Bray, La Chapelle-aux-Pots, Savignies sont les principaux villages de la région habités par les potiers. Les deux dernières localités La Chapelle-aux-Pots et Savignies renferment le plus grand nombre d'installations.

Nous retrouvons aussi une agglomération de potiers de grès dans la Nièvre à Saint-Amand-en-Puysaie, à Noron (Calvados), à Breteuil-sur-Iton, à Saint-Vallier et Ponsas (Drôme), etc. Le voisinage de terres à grès a amené des fabriques à s'établir.

C'est dans ces régions que se fabrique une grande partie du grès pour les usages domestiques. On trouve ces poteries sous deux types principaux : l'un est gris bleuté et quelquefois possède un décor bleu azur très simple, l'autre est d'un gris plus jaunâtre et paraît jaune par suite de la teinte de la couverte.

La fabrication du grès comprend la préparation d'une pâte, son façonnage et sa cuisson.

La pâte se fait ordinairement avec une argile à grès ou un mélange d'argiles de plasticités différentes si la terre n'a pas les propriétés requises pour le façonnage. Il faut que la masse soit assez plastique pour que l'on puisse la travailler, sans être trop grasse; on atteint ce résultat en mélangeant plusieurs terres. Les argiles sont additionnées d'eau puis malaxées de manière à former une masse homogène.

Le façonnage du grès est simple. On fait au tour la plus grande partie des pièces. Leur forme, étant de révolution, se prête au façonnage. Dans le Beauvaisis les tourneurs se servent d'un tour actionné par une manivelle. C'est un jeune garçon qui met en mouvement l'appareil; pendant que l'ouvrier façonnier enlève ses pièces ou place la pâte sur le tour, il divise la pâte en petites masses ou balles. On a déterminé à l'avance les dimensions ou le poids à donner à ces balles de terre pour la confection de l'objet a façonner. La division de la pâte en balles évite les tâtonnements et les pertes de temps. L'ouvrier est sûr que chaque balle qu'il travaille renferme suffisamment de matière pour mener à bonne fin le façonnage. A l'inverse de ce qui se fait dans l'industrie de la faïence et de la porcelaine, le grès se fait sans ébauche préalable. L'ouvrier donne du premier coup à la pièce sa forme définitive sans qu'il soit nécessaire d'y revenir une fois que la matière a pris de la consistance.

Les terres à grès sont plastiques, elles ont même souvent une certaine élasticité. Sous la pression du doigt elles cèdent, mais si la poussée n'a pas été exagérée elles reviennent d'elles-mêmes presque à leur position première. Avec de semblables matières le travail est facile, du reste le grès usuel se traite largement et son façonnage ne requiert pas d'excessives précautions. L'ouvrier se sert principalement de ses mains et ne s'aide que rarement d'un calibre. Nous sommes loin du *travail fignolé* qu'exigent les faïences et les porcelaines.

Le façonnage est très rapide et le tournage d'une terrine, d'un diamètre déjà grand

Digitized by Google

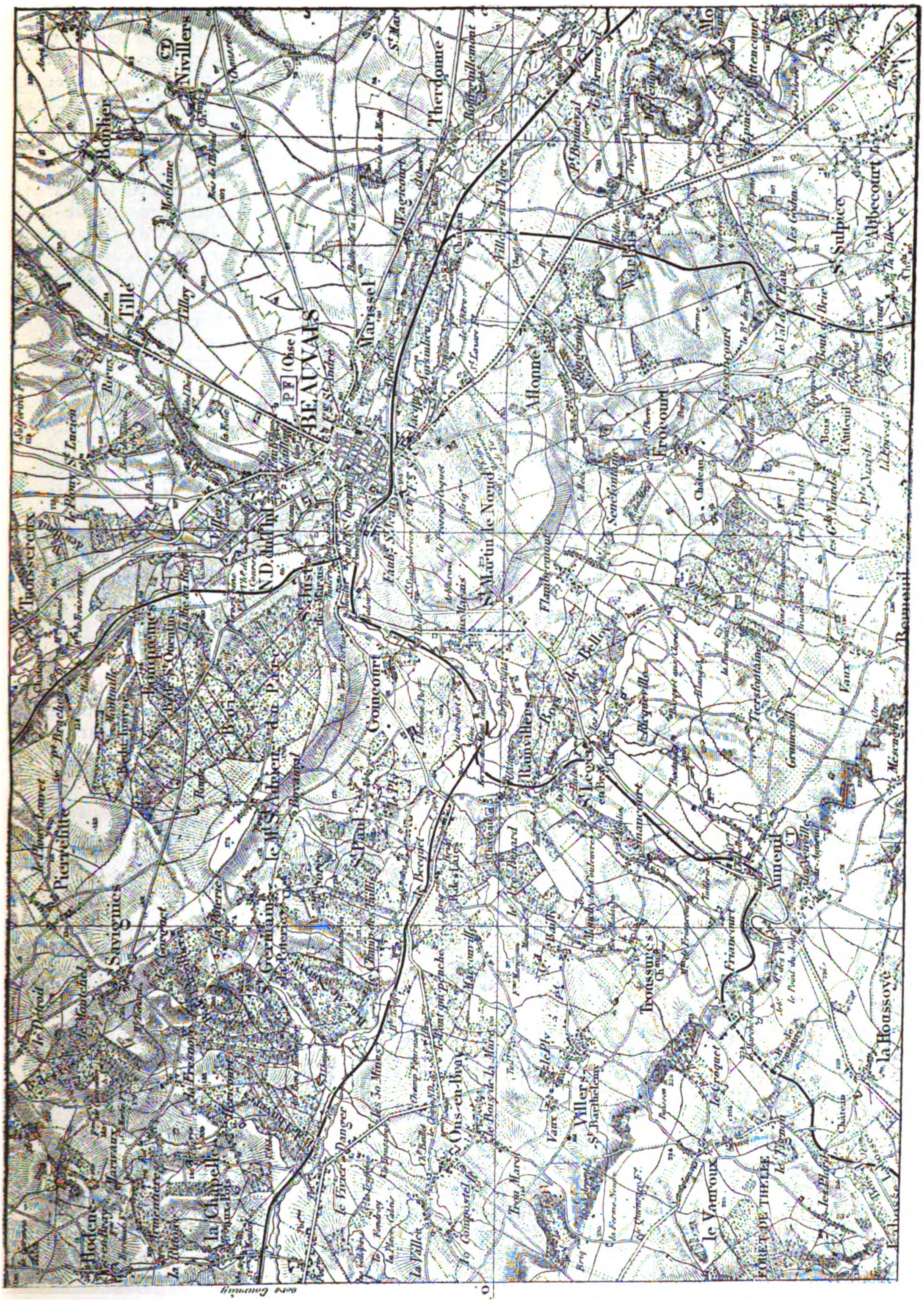


Fig. 1. — Carte des environs de Beauvais montrant la région habitée par les fabricants de grès.

Digitized by Google

(40 cm.), par exemple, ne dure que quelques minutes. Dès qu'il s'agit de grandes pièces ayant des formes parallélipipédiques ou ovales on a recours au moulage ou au colombinage. Le moulage est bien connu des lecteurs de la *Revue*[1], nous ne nous y arrêterons pas ; il n'en est pas de même du façonnage au colombin qui doit être moins présent à leur esprit que le procédé précédent. L'ouvrier se sert de pâte amenée à l'état de cylindres longs et de faible diamètre ou colombins. Il fait d'abord un fond en enroulant à plat des colombins; il les dispose comme les charcutiers placent les saucisses et les boudins dans les plats. Une fois ces colombins posés il les presse et les force à adhérer suffisamment les uns aux autres pour ne former qu'un seul bloc bien homogène. Il étale le fond commencé par additions successives de nouveaux colombins, puis quand le fond est terminé, il élève les parois toujours au moyen de colombins, en s'aidant de la main et d'un outil présentant une surface plane. S'il interrompt son travail il a le soin de maintenir frais les bords de la pièce de manière à pouvoir appliquer de nouvelle pâte aisément. Ce genre de façonnage est délicat à bien mener, il nécessite une manœuvre égale de la terre. Effectué maladroitement il ne peut donner de bons résultats car les pressions inégales amènent des variations dans la structure de la pièce, qui se traduisent par des déformations et des fissures tant à la dessiccation qu'à la cuisson. Les cuviers employés dans la galvanoplastie sont faits par ce procédé, on applique aussi le façonnage au colombin à la confection de pièces de grandes dimensions pour l'industrie chimique.

La fabrication du Beauvaisis, que nous examinons plus spécialement, comprend : des cruchons à cidre, des bouteilles, des cruches, des terrines, des cuviers, des pots à beurre, des saloirs, des fontaines, des touries et des tuyaux. Ce sont là les pièces les plus importantes. Quelques-unes d'entre elles sont faciles à fabriquer, d'autres nécessitent des soins particuliers. Les machines, qui n'ont pour ainsi dire pas pénétré dans la région, permettent d'obtenir facilement et avec régularité des pièces que le tourneur ne fait que péniblement avec un succès moindre. De ce nombre sont les tuyaux de grès que le Beauvaisis utilise. Ils sont tournés en deux morceaux et collés; ils ne présentent pas le bel aspect des tuyaux faits à la machine mais ils sont bon marché et s'écoulent dans le pays, les habitants ayant le produit régional sous la main.

La tourie est une des pièces que le Beauvaisis fabrique en plus grand nombre. Elle nécessite le concours de plusieurs ouvriers, et nous allons la suivre dans les différentes phases de son façonnage.

Le tourneur fait d'abord deux sortes de calottes qui, collées, feront plus tard la tourie. L'une, profonde, formera le pied, l'autre, à peu près sphérique, fournira la partie supérieure. Avec de l'habileté et en s'aidant d'un repère, il lui est possible de préparer des pièces de dimensions suffisamment égales.

Le tourneur, en train de faire des fonds de touries, ne s'interrompt pas chaque fois pour faire un couvercle, il façonne une série de fonds, puis une série de couvercles. Il a le soin de ménager à la partie supérieure du fond une rainure dans l'épaisseur du bord et de donner peu d'épaisseur à la paroi inférieure du couvercle. Le couvercle est percé d'un orifice à la partie supérieure. Le travail du tourneur est borné à cette préparation. L'assemblage est fait par un autre ouvrier qui colle les deux parties. Ce collage ne s'effectue que lorsque la pâte a pris du repos. Le travail du colleur consiste à souder les deux parties et à faire disparaître la couture de la soudure. Il y arrive en serrant et battant convenablement la terre. De ses mains, la tourie, un peu séchée, passe entre celles des garnisseuses qui, au moyen d'un colombin de terre, font le goulot et collent les anses qu'elles ont préparées à l'avance.

Les pièces façonnées sont abandonnées à la dessiccation, puis cuites.

La cuisson s'opère, dans le Beauvaisis, dans des fours très primitifs. Ils ont la forme d'une galerie ayant un foyer à une extrémité et une cheminée à l'autre. Le foyer est réduit à sa plus simple expression, il est formé par une aire plane sur laquelle on brûle du bois. La galerie, qui constitue le four, est inclinée; le foyer est en contre-bas. Les figures que nous donnons représentent un four du Beauvaisis, on voit nettement l'inclinaison du four. La partie inférieure du four s'engage dans une maisonnette qui sert de bûcher et où se tient le chauffeur. Ces fours sont très variables comme dimensions ; les constructeurs de ces appareils n'ont pas toujours conservé les mêmes rapports entre leurs différentes parties. On peut admettre comme dimensions moyennes $12^{m.}$ de longueur, $3^{m.}$ de hauteur, et $2^{m.},50$ de largeur. La manière dont on a édifié ces fours est assez singulière. Nous représentons un four en démolition, on distingue dans l'épaisseur de la voûte les cruchons de grès qui ont servi de matériaux pour la construire[2]. L'accès dans le four est donné par une porte placée sous la cheminée, à l'extrémité opposée aux foyers.

1. Voyez *R. G. C.*, 1901, 4, 6.
2. Cette manière de construire un four n'est pas spéciale au Beauvaisis, on la retrouve dans d'autres régions dans d'anciens fours.

Digitized by Google

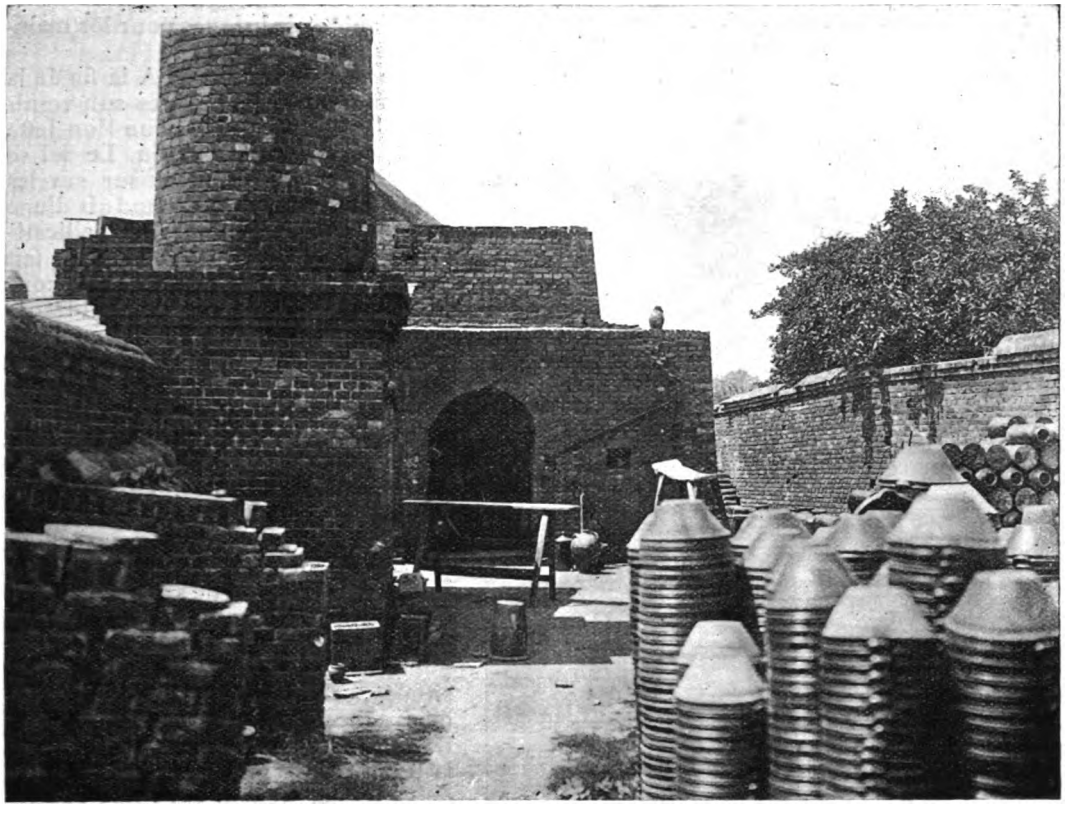


Fig. 2. — **Four à grès du Beauvaisis : porte par laquelle on enfourne les grès à cuire.**

Fig. 3. — **Four à grès du Beauvaisis : à gauche la maison du chauffeur.**

Digitized by Google

Les pièces sont enfournées les unes sur les autres en s'aidant de briques pour les maintenir; en termes de métier, on dit qu'elles sont enfournées *en charge*.

La cuisson du grès s'effectue lentement, elle dure une semaine environ. A la fin de la cuisson, on donne au grès son vernis par salage, c'est-à-dire, que l'on jette dans le four du sel marin. Le sel se volatilise et va se silicatiser sur les parois des poteries qu'il enduit d'une couche fine et brillante. La silicatisation du chlorure de sodium se fait par suite de la vapeur d'eau que contiennent les gaz du foyer et qui transforment, en présence de matières silicatées, le sel en soude et acide chlorhydrique.

Fig. 4. — Four à grès en démolition ; on voit les cruchons à cidre qui ont servi à édifier la voûte.

Les ouvertures ménagées dans la voûte du four permettent l'introduction du sel ; dans la figure elles sont recouvertes par des terrines. Le salage ne s'applique pas à tous les grès, certains grès se cuisent sans couverte.

En Allemagne, le grès a encore conservé une partie de sa faveur. C'est du Westerwald, des villes de Höhr et Grenzhausen que proviennent de nombreux grès. Ces deux localités sont situées sur la rive droite du Rhin, à peu de distance de Coblentz ; une ligne de chemin de fer rejoignant à Limbourg la ligne de Giessen et à Engers la ligne de Cologne, dessert ces deux centres de fabrication. On trouve dans ce pays une agglomération de petits fabricants, comme dans le Beauvaisis.

La poterie de grès, en outre de la vaisselle ménagère, a un débouché national dans la fabrication des pots à bière. On fait beaucoup de pots décorés dont le débit vient augmenter la fabrication courante. Généralement on se contente de copier des pièces anciennes, ornées de reliefs représentant des scènes empruntées à la Bible, aux romans de chevalerie ou aux coutumes locales. Ces grès sont soignés et d'un prix peu élevé. On fait aussi des cruches à bière avec des décors en couleur en quantité très appréciable. Cette fabrication d'objets ayant le caractère de bibelots est assez importante pour que certains potiers ne s'occupent que de ces produits.

Fig. 5. — Carte du Westerwald montrant la région habitée par les gréiers de Hesse-Nassau.

A côté de ces grès plus relevés, se trouve une industrie d'ustensiles de grès usuels (pots à beurre, cruches, tuyauterie, etc.).

Les fabricants de Höhr ont conservé, tout comme leurs confrères du Beauvaisis, d'anciennes habitudes, mais ils ont commencé à tirer parti des perfectionnements apportés aux autres branches de la céramique.

Höhr est alimenté par des gisements de terre peu éloignés. On prépare la pâte en mélangeant une terre maigre avec une terre grasse. Par suite de l'installation d'une usine centrale fournissant l'énergie électrique, certains fabricants ont utilisé des moteurs électriques pour actionner leurs malaxeurs. Avec une petite production comme la leur, ils ont économie à employer l'électricité qui ne leur coûte que ce qu'ils ont utilisé. Un moteur à vapeur ne serait économique qu'à la condition d'être en service toute la journée. Le façonnage se fait par tournage ou par moulage suivant la forme des pièces. On a introduit aussi le calibrage et le travail à la housse pour la fabrication des vases cylindriques ornés de reliefs. Le tuyau est fait maintenant à la

Digitized by Google

presse ; le résultat obtenu est infiniment meilleur qu'avec le mode de façonnage en usage dans le Beauvaisis. Le tuyau raffermi est ensuite placé sur un tour et amené aux dimensions voulues. C'est un des rares cas où l'on tournasse du grès.

La cuisson du grès se fait à Höhr dans des fours qui rappellent les fours du Beauvaisis. Leur construction est moins rudimentaire cependant. Ils sont inclinés et sont munis d'un foyer alandier. Les flammes passent sous la sole du four et pénètrent à l'intérieur au moyen de canaux. Le laboratoire du four, autrement dit l'endroit où se fait la cuisson, a la forme d'un demi-cylindre couché. Dans la voûte, on trouve, comme dans les fours du Beauvaisis, une série d'ouvertures destinées à l'introduction du sel pour le salage. L'emploi de ces fours couchés est général pour la cuisson des grès salés. Un four de $20^{m.3}$ demande environ $60^{h.}$.

Certains fabricants ont adopté pour cuire les grès avec décors en couleur des fours à axe vertical semblables aux fours des faïenciers.

§ 3. — *Grès industriel et hygiénique.*

Le grès a pris de l'importance en dehors de ses usages domestiques. L'industrie chimique a trouvé dans le grès une matière particulièrement convenable pour ses opérations. Le grès est d'une fabrication moins difficile que la porcelaine, il est moins coûteux que ce dernier produit. Ses propriétés d'étanchéité et de résistance aux acides lui permettent d'être utilisé dans de nombreuses préparations.

Pour le travail des grosses pièces, servant à constituer les appareils, les petits potiers étaient mal outillés. Ce n'est que dans les grandes usines que l'on a pu disposer des ressources nécessaires pour cette fabrication. Quelques petits fabricants s'occupent pourtant du grès pour l'industrie chimique, mais ils sont l'exception. Ce sont plutôt d'importantes fabriques comme Jacob et Cie à Pouilly-sur-Saône, la Société des produits réfractaires d'Andennes (Belgique), le Thonwaaren Werk de Bettenhausen près Cassel (Allemagne), la Société Doulton à Lambeth, etc., qui s'occupent de cette question.

Comme il s'agit d'un produit dont la qualité doit être aussi relevée que possible, car la durée du service de la matière est liée à sa bonne fabrication, il sera possible de vendre le grès à un prix convenable, qui permettra d'apporter beaucoup de soins à sa préparation.

Les usines à grès travaillent comme tous les grands établissements céramiques en tirant parti du travail mécanique toutes les fois qu'il est possible de le faire.

Beaucoup de grandes pièces, qui ne se prêtent pas au moulage, doivent être faites au colombin.

Dans cette fabrication spéciale, on doit observer une grande lenteur dans la dessiccation et la cuisson des produits. Des masses aussi importantes de matières ne peuvent supporter sans accidents des variations rapides de température. La cuisson s'effectue maintenant dans les fours à flammes renversées. Un four de $100^{m.3}$ demandera plusieurs jours pour achever sa cuisson.

Fig. 6. — Grès d'art de Villeroy et Boch à Mettlach.

L'industrie chimique n'emploie pas toujours des grès salés, on fait maintenant des grès sans couverte. Il y avait à l'Exposition universelle de 1900 un nombre de pièces suffisant pour se faire une idée du point atteint dans la fabrication des grès destinés tant à

Digitized by Google

l'industrie chimique qu'aux usages hygiéniques. Nous avons déjà parlé de cette question dans ce journal, nous n'y reviendrons pas [1].

Pour les lavabos, les éviers, on fait des grès émaillés en même temps que des grès salés. Comme les terres ont presque toujours après cuisson une teinte jaunâtre, on les recouvre parfois de couvertes apportant une teinte blanche plus agréable. On peut également appliquer d'autres tons.

L'hygiène a trouvé son profit également de l'utilisation du grès. Nombre de canalisations sont faites en grès; on a même créé toute une fabrication « la fabrication des produits sanitaires » dans le but spécial de fournir tous les accessoires nécessaires à la construction des lavabos et cabinets de toilette.

Quand il s'agit de pièces de grandes dimensions et de forte épaisseur, on ajoute souvent dans les pâtes du ciment de grès, c'est-à-dire du grès cuit. Cette addition facilite le façonnage, la dessiccation et la cuisson.

Les tuyaux sont les pièces qui se prêtent le mieux au façonnage mécanique. On les façonne à la presse à filière. Pour les grandes dimensions, on dispose les presses de manière à faire descendre le tuyau verticalement. On peut ainsi fabriquer des tuyaux de fort diamètre; dans la pratique on ne dépasse guère le diamètre d'un mètre. Les tuyaux ainsi faits demandent de grandes précautions, si l'on veut obtenir des résultats satisfaisants au point de vue de la régularité des formes. Après un commencement de dessiccation on les tournasse intérieurement au moyen d'un équipage mobile, on corrige ainsi les tendances à l'ovalisation qui peuvent se manifester.

Pour transformer une pâte à grès en grès véritable, c'est-à-dire en une masse à texture vitreuse, une température élevée est nécessaire. Au moment où la masse se vitrifie, la masse n'a plus sa solidité première; elle est moins solide qu'une terre cuite, car elle se trouve soumise à un ramollissement partiel. Cette période de la cuisson est la plus critique pour les produits, c'est à ce moment que les déformations ont lieu, déformations qui entraînent la mise au rebut des produits. On trouve dans le commerce, désignés sous le nom de grès, des produits qui n'en ont pas les propriétés; pour éviter les accidents la cuisson n'a pas été portée au point voulu pour obtenir la vitrification. On se trouve alors en présence de simples terres cuites qui ont tous les défauts reprochés à ce genre de produits.

§ 4. — *Le grès dans la construction.*

La construction en grès n'est pas encore entrée dans l'usage. D'intéressants essais ont été faits dans cette voie, mais enfin, il faut l'avouer, les maisons et pavillons de grès sont encore des exceptions [2].

Isolément le grès peut rendre de grands services dans le parement. Son rôle ornemental est encore très borné, mais, pour le dallage, il constitue une des meilleures matières connues. Il est compact, dur et résiste longtemps à l'usure.

Le procédé qui donne les meilleurs résultats pour la confection des carreaux est le pressage à sec. Au lieu de travailler une pâte plastique et forcément très humide, on opère sur une composition réduite à l'état de poudre impalpable. La composition est préparée comme une pâte ordinaire, puis elle est séchée et pulvérisée; elle ne renferme au moment de l'emploi que quelques centièmes d'eau.

La poudre est introduite dans un moule et soumise à une pression qui peut atteindre 20.000 kilogrammes par décimètre carré. On se sert de puissantes presses à vis verticales ou bien encore on utilise des presses hydrauliques. La presse à vis est mûe par un ou deux ouvriers, suivant l'importance du carreau. La presse hydraulique donne un débit plus grand et plus régulier, mais elle exige une installation plus coûteuse. Le moulage s'opère en deux phases, très courtes chacune; d'abord l'ouvrier donne une faible pression, puis ensuite une pression plus énergique pendant laquelle s'opère l'agrégation de la masse.

Quand il s'agit de carreaux unis, le moule est des plus simples. Si l'on désire fabriquer des carreaux incrustés, il faut nécessairement presser la matière sur une surface convenable.

On arrive maintenant à faire convenablement des carreaux en couleurs. Le procédé qui permet de les obtenir mérite d'être signalé.

Nous supposerons qu'il s'agit de faire un carreau en deux teintes: rouge et jaune, par exemple. On dispose au-dessus du moule une pièce formant cache et ne laissant à découvert que ce qui doit être rouge. On verse alors la pâte rouge. Ensuite, on pose une seconde cache, disposée inversement et cachant le dessin rouge; la poudre jaune traversera alors les ouvertures destinées à former le dessin jaune. On enlève ensuite les caches, on termine de remplir le moule avec de la pâte ordinaire, et l'on presse.

1. *R. G. C.*, 1901, 4, 17.
2. Voyez *R. G. C.*, 1901 4, 10-16.

Digitized by Google

La fabrication des carreaux demande de grands soins et une dessiccation très régulière. Il est nécessaire de les cuire lentement.

Les carreaux dits de Maubeuge sont un type de cette fabrication. Nous verrons plus bas que les grès destinés au carrelage peuvent être aussi des grès composés.

§ 5. — *Grès d'art.*

La vogue dont jouissent les grès dits d'art ne nous permet pas de les passer sous silence. Quelques artistes entraînés par la facile fabrication du grès et par la possibilité de le traiter en céramique de grand feu, se sont adonnés à la fabrication de pièces plus relevées comme goût et comme décor, que les produits courants. Beaucoup de ces objets n'ont d'intérêt

Fig. 7. — Plaque d'une seule pièce de 2m,20 de hauteur sur 0m,65 de largeur. VILLEROY et BOCH à Mettlach.

Digitized by Google

que pour les collectionneurs, et encore plus exactement, pour certains collectionneurs. Dans certains de ces grès la seule curiosité réside dans le résultat de la cuisson, car, pour beaucoup d'objets, les formes sont laissées au second plan.

Les expositions artistiques, plus que les expositions industrielles, sont le salon convenable pour juger ces productions. En 1900, on a vu un grand nombre de pièces, mais il faut les ranger parmi les œuvres d'art et les curiosités céramiques. Le nombre d'ouvriers qu'elles emploient est plus que restreint, vu que le producteur lui-même met souvent la main à la pâte, c'est le cas de le dire. Leur vente est naturellement limitée de même que leur production.

Faisant un trait d'union entre le grès industriel et le grès d'art, il faut citer certaines fabrications comme celle de Mettlach. Le grès de Mettlach est plus soigné comme décor que le grès ordinaire ; la forme est plus cherchée, le décor et la composition sont plus finis que dans les objets courants que nous avons sous les yeux. Il forme sur le continent le pendant des grès fins anglais et donne lieu à une vente plus considérable que les grès précédents. Fabriqué industriellement, il constitue un genre ayant sa saveur propre par suite de son décor original obtenu par des associations de pâtes de colorations diverses. La Société Villeroy et Boch en avait exposé une belle série en 1900, malheureusement placée dans un coin elle a dû passer inaperçue pour beaucoup de visiteurs.

II. — Grès composés.

Les grès composés procèdent, comme nous l'avons dit, d'une autre conception de la composition de la pâte. La masse est formée d'une argile plastique ; convenablement dégraissée et additionnée de matières apportant la fusibilité nécessaire pour la vitrification (feldspath, cornish-stone, débris de verre, laitiers, etc.).

Les Anglais se sont particulièrement adonnés à cette fabrication et presque tous les grès composés, hormis certains produits que nous signalerons plus loin, sortent de leurs usines.

Les grès fins, ordinairement désignés sous ce nom, ont une tournure plus artistique que les poteries de grès ordinaire. Leur pâte est blanche, ou colorée intentionnellement, et leur couverte est plombeuse et boracique. On a recours pour composer leur pâte à une argile cuisant blanc et au silex. Ce mélange ne donnerait pas seul un engrais, mais en lui ajoutant du cornish-stone (feldspath ou pegmatite désagrégés), on arrive à donner à la pâte la fusibilité voulue. Le kaolin est souvent associé à l'argile plastique, il apporte de la blancheur à la masse. Le feldspath ne remplace pas avantageusement le cornish-stone, il est dur et difficile à broyer, tandis que cette dernière roche peut être pulvérisée avec un travail moindre. On a composé des pâtes avec d'autres éléments fusibles parmi lesquels je puis citer : le gypse, le sulfate de baryte, le groisil.

La couverte a été presque toujours composée avec du feldspath (ou du cornish-stone), du sable quartzeux, du borax, de la céruse (ou du minium), et un alcali.

La masse est blanchâtre et rappelle la porcelaine ; il lui manque la translucidité caractéristique de cette dernière.

La pâte se travaille comme les autres pâtes céramiques par tournage et moulage.

On peut cuire les grès fins anglais dans les fours à faïence fine.

Pour le décor on se sert beaucoup de pâtes colorées. On peut, soit confectionner les pièces avec une pâte renfermant un colorant, soit se contenter de colorer la surface.

On fait aussi des grès de ce genre sans couverte aucune.

La fabrication du grès fin anglais est limitée aux objets d'étagère et de curiosité.

Certains grès composés ont un intérêt industriel plus grand que les grès précédents. Quelques fabricants de grès, désireux d'obtenir des produits blancs ou voulant utiliser une argile peu fusible, emploient des pâtes composées. Dans la fabrication des carreaux de grès blanc, notamment, on voit employer des pâtes renfermant des matières fusibles telles que le cornish-stone ou le feldspath. Certains sables, renfermant des débris de roches alcalines, sont également utilisés.

Enfin, on trouve dans la fabrication des carreaux des pâtes contenant des laitiers.

Il faut ajouter à ces grès composés certaines porcelaines pour usages techniques auxquelles le manque de translucidité devrait faire donner le nom de grès blanc.

III. — Situation économique de l'industrie du grès.

Le grès est par lui-même une matière d'un prix peu élevé, mais il exige un certain nombre de manipulations qui obligent le fabricant à chercher tous les moyens possibles pour diminuer le prix de revient. La main-d'œuvre a suivi une marche ascendante alors que la valeur des produits a dû, par suite de la concurrence, prendre un chemin en sens inverse.

Le travail est payé aux pièces et suivant la difficulté, la production du façonnier est

Digitized by Google

plus ou moins élevée. Le grès est heureusement facile à travailler, de sorte que la production est relativement grande.

L'ouvrier du Beauvaisis paie le gamin qui le sert 1 franc par jour; son salaire atteint parfois 12 francs, mais c'est exceptionnel, la moyenne des tourneurs touche de 8 à 10 francs par jour. Dans une contrée comme celle-ci, où la vie est moins chère qu'au voisinage de certains centres industriels, on voit que la main-d'œuvre est très coûteuse.

Une habitude singulière du Beauvaisis fait que les ouvriers travaillent à la fois pour plusieurs patrons. Certains jours de la semaine sont réservés à une fabrique, et d'autres à une seconde, voire même parfois à une troisième.

Il est assez difficile de se rendre compte de l'importance de la fabrication du grès, car une grande portion des produits fabriqués reste dans le pays. Une matière lourde comme le grès ne se prête pas beaucoup au transport, son bas prix et son poids ne laissent que peu de latitude au vendeur. Le mouvement commercial porte surtout sur des objets capables de supporter des frais additionnels par suite de leur rareté, de leur difficulté de fabrication ou de leur absence dans les lieux de consommation.

Nous aurions voulu, pour l'Allemagne, l'Autriche-Hongrie, la France et la Grande-Bretagne, donner quelques chiffres concernant l'importation et l'exportation, mais nous ferons remarquer que les désignations des douanes sont très incomplètes. Certains grès entrent ou sortent sous la désignation de poteries et se trouvent confondus avec les poteries de terre cuite vernissée ou les faïences grossières.

Au point de vue de l'exportation, la première place appartient à la Grande-Bretagne avec environ 2.000.000 de francs d'exportation. Viennent ensuite la France et l'Allemagne, puis l'Autriche-Hongrie. Les importations sont bien moins élevées que les exportations, ainsi, en France, elles ne représentent qu'environ un tiers des exportations.

En résumé, le grès n'a, pour motiver sa consommation, que ses propriétés, tandis que d'autres poteries, comme la faïence et la porcelaine, plus facile à rendre éclatantes, ont pour elles les décors brillants dont on les agrémente. Néanmoins, la consommation du grès sera toujours assurée à la maison comme à l'usine; il permet de confectionner une série d'ustensiles peu coûteux et indispensables que l'on ne pourrait pas faire aussi facilement avec la porcelaine, et que la faïence ne pourrait remplacer.

Paris, Janvier 1902.

NOTES PRATIQUES

POUR

L'ANALYSE INDUSTRIELLE COMPLÈTE DES GAZ DE HAUTS FOURNEAUX ET DE GAZOGÈNES

PAR A. WENCELIUS

Directeur du Laboratoire de la Société des hauts fourneaux de Differdange-Dannenbaum

---

Dans une précédente étude (*R. G. C.*, 1901, 4, 259), nous avons parlé de l'utilité des analyses complètes des gaz de hauts fourneaux et de gazogènes, et décrit la méthode employée alors au laboratoire des aciéries de Differdange. Depuis lors le constructeur nous a livré l'appareil imaginé dès ce moment, dont il a, d'ailleurs, été question dans ce travail. Nous allons le décrire en quelques mots.

La construction se rapproche de celle de l'appareil ORSAT. Au lieu d'une burette graduée il y en a deux : l'une pour les lectures de zéro à 50; l'autre pour les lectures de 50 à 100. Les points zéro sont au bas et les points cent au haut des tiges. La graduation indique les cinquièmes de cc.

Quand on analyse un gaz riche en H et en CO et qu'on ne dispose pas d'O pour la combustion, nous avons vu qu'il faut introduire dans l'appareil un volume d'air plus grand que les volumes de $CO^2 + O + CO$ absorbés précédemment. Pour nous mieux faire comprendre employons un exemple : Opérant sur 100 volumes de gaz de gazogènes, nous avons absorbé par exemple 10,0 v. de CO^2, 0,5 v. de O et 23,5 v. de CO, soit en tout 34 volumes. Nous pouvons donc pour la combustion introduire 34 v. d'air à la place des gaz absorbés par les réactifs. Mais ces 34 v., correspondant à 7,14 v. d'O, ne suffisent pas pour la combustion des éléments combustibles du gaz, que nous supposons contenir beaucoup d'hydrogène, de méthane et un reste de CO non absorbé.

On est ainsi amené à n'opérer que sur 50cc. de gaz, pour pouvoir introduire plus tard

Digitized by Google

un volume d'air supérieur. Malheureusement alors, les burettes ordinaires n'étant graduées que dans leur moitié inférieure, la lecture sera impossible pour CO^2, O, CO avant le mélange avec l'air.

C'est ce qui nous a conduit à accoupler deux burettes graduées. On pourra alors opérer sur 50cc. et faire les premières lectures dans la burette graduée dans sa moitié supérieure, et les suivantes dans l'autre. On pourra encore mieux opérer sur 100 volumes et utiliser la seconde burette comme réservoir d'air, ainsi que nous le verrons dans l'exemple donné plus loin.

Entre les deux burettes A et B, nous avons placé un tube manométrique qui facilite les lectures en rapprochant les niveaux à comparer.

La pipette N est destinée à l'absorption de CO^2 par la lessive de potasse; K contient de l'eau et du phosphore en filets de 3mm. de diamètre pour l'absorption de O; H et I contiennent du chlorure de cuivre ammoniacal et des fils de cuivre pour l'absorption de CO. On aura dans l'une de ces deux dernières pipettes une solution plus neuve que dans l'autre, en sorte qu'on absorbera plus de CO par l'emploi alternatif des deux.

Ces pipettes, d'un volume supérieur à celles de l'appareil Orsat, sont construites de façon à faciliter beaucoup l'introduction et la sortie des tubes en verre et produits chimiques nécessaires aux absorptions. Elles sont, en effet, munies, dans l'axe même du tube à absorption, d'une large ouverture bien dégagée, fermée par un bouchon en caoutchouc facilement maniable.

Le réservoir D, mobile le long d'une tige de laiton, peut être facilement enlevé de son support pour la manœuvre à la main. Le liquide employé dans ce réservoir et dans les trois tubes qui communiquent avec lui au moyen d'un tuyau en caoutchouc, est de l'eau saturée de sel marin, ou de l'eau très légèrement acidifiée par l'acide sulfurique, renouvelée le moins souvent possible.

Le tube en platine P est soudé à deux réfrigérants en cuivre O dans lesquels un courant d'eau froide continuel amène un refroidissement complet des gaz. Deux réservoirs à eau, en métal, d'une contenance de 600cc. environ, avec tube inférieur, sont reliés à ces réfrigérants; deux autres réservoirs métalliques de volume égal pour recueillir l'eau chaude des réfrigérants, sont joints à l'appareil. Des tubes en caoutchouc relient l'orifice de sortie de l'eau des réfrigérants à ces réservoirs placés plus bas. Les tubes de caoutchouc sont munis de pinces pour pouvoir régler le courant d'eau.

Le tube en platine est construit comme celui de Drehschmidt, c'est-à-dire à section de 0mm.,7 intérieurement; l'âme contient en outre quelques fils de platine. On lui a donné une forme en U pour augmenter la surface de chauffe.

La pipette F contient de l'eau salée; elle sert de logement au gaz après son passage dans le tube à combustion.

La pipette E d'un volume supérieur aux précédentes est remplie d'eau ordinaire, et sert de réservoir à azote. Quand les gaz sont débarrassés de tous leurs éléments absorbables directement ou absorbables après combustion, le reste composé exclusivement d'azote est chassé dans la pipette E pour un usage dont il sera question plus loin.

Le tube M rempli de laine de verre pour retenir les poussières, sert à l'introduction du gaz à analyser dans l'appareil.

En Q on adaptera une poire aspirante en caoutchouc.

L'emploi de robinets à trois voies occasionnant souvent des erreurs de manipulation, nous les avons supprimés complètement, et il n'y a que des robinets simples à l'appareil.

Une élégante cage en bois avec 4 portes mobiles entoure tout l'appareil. Le robinet Q et le tube M sont placés en dehors de la cage principale, mais protégés par des couvercles en bois faciles à enlever. La tige en laiton et le réservoir D sont également placés en dehors de la cage pour laisser plus d'espace à la manœuvre.

Au-dessus du tube capillaire en platine une entaille rectangulaire, fermée par un couvercle quand l'appareil ne fonctionne pas, permet d'allumer le brûleur sans crainte de détériorer la cage en bois. C'est par cette entaille que l'eau des réservoirs coule dans les réfrigérants.

Comme brûleur un bec de Teclu, petit modèle, avec couronnement en éventail, facile à relier à une conduite de gaz, est joint à l'appareil.

Pour la manœuvre nous supposerons tous les robinets fermés, le réservoir D au haut de sa course, les pipettes F, H, I, K et N remplies de liquide jusqu'à un repère marqué sur la tige, et les burettes graduées remplies d'eau jusqu'au point cent. Nous supposerons en outre l'appareil privé absolument d'oxygène et de gaz absorbables ou combustibles. Les espaces nuisibles sont occupés par de l'azote [1] provenant de la pipette E qui contient toujours une certaine quantité de ce gaz en réserve.

1. Nous disons azote, quoique c'est en réalité d'azote et d'argon qu'il s'agit; mais l'argon étant aussi indifférent que l'azote ne gêne en rien.

Digitized by Google

Le gaz à analyser étant contenu dans un récipient quelconque voici comment il faut manœuvrer l'appareil :

Ramener le réservoir D au bas de sa course. Ouvrir les robinets *m* et Q. Appuyer plusieurs fois sur la poire en caoutchouc pour chasser l'azote du tube capillaire et le remplacer par de l'air extérieur. Fermer Q. Ouvrir T, puis *b*. La burette B se remplira d'air. On amènera le niveau d'air jusqu'au point zéro et à la pression extérieure. Pour cela ouvrir R, puis manœuvrer le réservoir D à la main jusqu'à ce que le niveau de l'eau dans le tube C corresponde au niveau de l'eau de la burette qui doit être au point zéro. Fermer R, T et *b*.

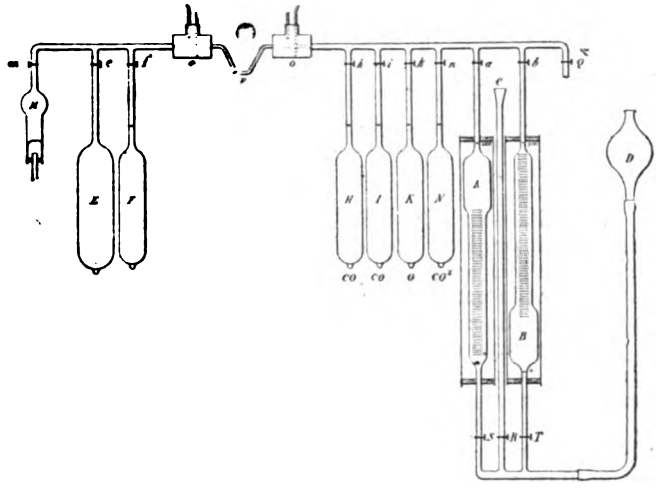


Fig. 1. — Figure schématique de l'appareil pour l'analyse des gaz de hauts fourneaux et de gazogènes.

Relier maintenant le réservoir contenant l'échantillon de gaz par un tube de caoutchouc avec l'extrémité du tube M. Ouvrir Q. Balayer l'intérieur du tube capillaire avec un courant de gaz en appuyant plusieurs fois sur la poire. Fermer Q. Ouvrir S et *a*, le réservoir D étant toujours au bas de sa course. Laisser entrer le gaz jusqu'au-dessous du point zéro. Fermer S puis *m* et enlever le tube qui relie M au récipient à gaz. Ouvrir S et amener le niveau du gaz par compression, par une manœuvre à la main du réservoir D, au point zéro. Fermer S. Pour ramener le gaz à la pression extérieure, on ouvrira le robinet *m* pendant quelques secondes. Fermer *m*. Vérifier si le gaz est bien à la pression extérieure en ouvrant S et R. Les niveaux doivent bien correspondre quand on prend D à la main et qu'on amène le gaz de la burette au point zéro. Ouvrir *e* puis Q. Appuyer sur la poire en caoutchouc pour ramener de l'azote dans le tube en verre. Fermer *e* puis Q.

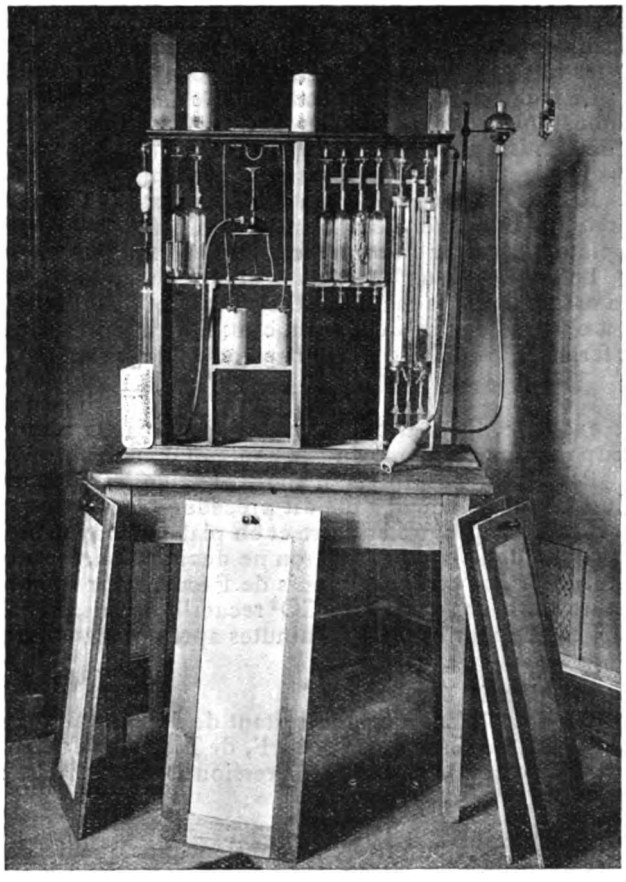


Fig. 2. — Photographie de l'appareil prêt à fonctionner. (Leybold's Nachfolger, constructeur.)

Nous avons maintenant exactement 100 volumes de gaz emprisonnés dans la burette A, 100 volumes d'air dans la burette B, et de l'azote dans toutes les parties de l'appareil non remplies de liquide. A partir de maintenant les robinets *m* et Q ne seront plus ouverts jusqu'à la fin de l'analyse, c'est-à-dire qu'il n'entrera et ne sortira plus aucun gaz dans et de l'appareil.

L'analyse du gaz se fera maintenant comme suit, en commençant par l'absorption de CO^2.

Amener D au haut de sa course. Ouvrir S et *a*, puis *n*. Fermer *n* quand tout le gaz est dans la pipette N, c'est-à-dire

Digitized by Google

quand l'eau est montée jusqu'au point cent dans la burette A. Après cinq minutes ramener D au bas de sa course. Ouvrir *n*. Fermer *n* quand la lessive de potasse est remontée au repère. Après deux minutes lire le niveau du gaz dans la burette A, en ouvrant le robinet R et en mettant les deux niveaux de liquide, par une manœuvre à la main du réservoir D, sur une même ligne horizontale. Noter le niveau lu :

$$A = 9,3$$

par exemple. Fermer R et ramener D au haut de sa course. Continuer maintenant, pour l'absorption de l'oxygène, la même manœuvre que pour l'absorption de CO^2, en employant la pipette K au lieu de N. Noter le niveau lu :

$$A^1 = 10,4.$$

Pour l'absorption de CO la manœuvre est la même. On emploiera d'abord la pipette I que nous supposons contenir une solution plus usagée que H. L'oxyde de carbone étant absorbable très lentement, on devra faire plusieurs manœuvres avant la lecture du niveau, en amenant le gaz de la burette A dans la pipette I, puis de I en A ; ensuite de A en H et de H en A, chacune de ces manœuvres étant répétée plusieurs fois.

Le gaz ramené une dernière fois en A est actuellement chargé de vapeurs ammoniacales dont il faudra le débarrasser avant la lecture du niveau. Pour cela on l'amènera par une manœuvre semblable aux précédentes dans la pipette K. L'eau de celle-ci étant chargée d'acide phosphorique absorbera rapidement toutes les traces d'ammoniac. Si d'ailleurs on faisait usage d'eau acidifiée par SO^4H^2 au lieu d'eau saturée de sel marin, dans les burettes, la manœuvre précédente serait inutile, le gaz ammoniac étant absorbé par l'eau acidifiée de la burette.

Prenons note du niveau constaté :

$$A^2 = 23,6.$$

L'opération de l'analyse du gaz se continue maintenant par la combustion de H, CH^4 et CO restant, grâce au tube en platine et au mélange avec l'air de la burette B.

Supposons D au haut de sa course, *a* et S ouverts, tous les autres robinets étant fermés. Ouvrir T et *b*. L'air de B et le gaz de A se mélangeront et les niveaux dans les deux burettes s'égaliseront. Allumer le bec de gaz sous le tube en platine et laisser couler l'eau par les réfrigérants goutte à goutte. Quand le tube de platine est bien rouge ouvrir *f*.

Le mélange d'air et de gaz des deux burettes passa en F après avoir traversé le tube à combustion. Quand le niveau de l'eau dans les deux burettes aura atteint les points cent, on descendra brusquement le réservoir D au bas de sa course et le gaz sera amené de F dans les deux burettes en passant une seconde fois par le tube à combustion.

Fermer *f* quand le niveau de l'eau a atteint le repère fixe de la pipette F. Eteindre le bec de gaz et activer l'écoulement de l'eau dans les réfrigérants pour bien refroidir le tube en platine. Arrêter l'écoulement de l'eau après deux minutes.

Le gaz des deux burettes A et B est maintenant ramené à la pression extérieure par une manœuvre à la main du réservoir D et du robinet R du tube monométrique C. Quand on a obtenu l'égalité de niveau, c'est-à-dire la pression atmosphérique, dans les trois tubes, on ferme R, S et T. Le gaz occupe en A le niveau :

$$\alpha = 11,6$$

par exemple. En B il est compris dans la partie non graduée de la burette. Fermons *b* et occupons-nous d'abord du gaz contenu dans A.

Pour cela absorbons d'abord l'acide carbonique en amenant le gaz en N, et en manœuvrant comme il a été dit précédemment.

Le tube capillaire en verre et en platine pouvant encore contenir de l'acide carbonique provenant de la combustion, on ne devra pas lire le niveau de l'eau dans A de suite, mais conduire le gaz de A en F, puis de F en A pour bien balayer les tubes capillaires. On fera une nouvelle absorption de CO^2 recueilli en faisant passer le gaz finalement de O en N puis de N en A, pour finir deux minutes après par la lecture et l'inscription du résultat :

$$\alpha^1 = 12,5$$

à la pression intérieure.

On absorbera l'oxygène restant de la même façon en amenant le gaz successivement de A en K, de K en A, de A en F, de F en A, de A en K et finalement de K en A.

Noter aussi le niveau à la pression atmosphérique :

$$\alpha^2 = 18,8.$$

Le gaz de la burette A ne contient plus que de l'azote, et nous chasserons ce gaz dans la pipette E en amenant D au haut de sa course et en ouvrant *e*. Fermer *e* quand l'eau de A a atteint le point cent. Fermer S.

Digitized by Google

Occupons-nous maintenant du gaz contenu dans la burette B. Nous devrons l'amener en A pour pouvoir faire les lectures.

Pour cela ouvrir T, *b* et *f*. Fermer T quand l'eau est au point 100 dans la burette B. Redescendre D au bas et ouvrir S. Fermer *f* quand l'eau est remontée au repère de la pipette F. Nous avons tout le gaz en A.

Lire son niveau à la pression atmosphérique.

$$\beta = 36,5.$$

Nous refaisons maintenant avec ce reste de gaz toutes les manipulations que nous avons faites avec la première moitié du gaz brûlé.

Inscrire les lectures successives à la pression extérieure après absorption de CO^2 et de O.

$$\beta^1 = 37,2.$$
$$\beta^2 = 41,9.$$

Réunissons en un même tableau toutes les données précédentes :

$A = 9,3.$	$\alpha = 11,6.$	$\beta = 36,5$
$A^1 = 10,4.$	$\alpha^1 = 12,5.$	$\beta^1 = 37,2$
$A^2 = 23,6.$	$\alpha^2 = 18,8.$	$\beta^2 = 41,9$

La teneur en acide carbonique du gaz est 9,3, en oxygène $10,4 - 9,3 = 1,1$.

La partie d'oxyde de carbone absorbée par la solution cuivrique est $23,6 - 10,4 = 13,2$.

Avant le mélange avec l'air de la burette B le volume du gaz restant était :

$$100 - 23,6 = 76,4.$$

Ce volume est devenu, par le mélange avec l'air :

$$100 + 76,4 = 176,4.$$

Nous retrouvons après la combustion d'une part :

$$100 - 11,6 = 88,4 \text{ volumes}$$

et d'autre part :

$$100 - 36,5 = 63,5 \text{ volumes}$$

soit en tout 151 v., 9.

La contraction après combustion est donc :

$$C = 176,4 - 151,9 = 24,5.$$

L'acide carbonique formé par la combustion est :

$$(12,5 - 11,6) + (37,2 - 36,5) = 1,6 = K.$$

L'oxygène restant est :

$$(18,8 - 12,5) + (41,9 - 37,2) = 11,0.$$

Le volume d'oxygène que contenait le gaz avant la combustion était 21. L'oxygène usé pour la combustion est donc $21 - 11 = 10,0 = S$ avec ces trois données :

$$C = 24,5$$
$$K = 1,6$$
$$S = 10,0$$

il nous est facile, en nous reportant au tableau donné dans la première étude, de calculer la composition exacte du gaz.

En effet :

$$H = 24,5 - 10,0 = 14,5$$
$$CH^4 = \frac{2 \times 24,5 - (3 \times 14,5 + 1,6)}{3} = 1,3$$
$$CO = 13,2 + (1,6 - 1,3) = 13,5.$$

Comme vérification du calcul recherchons le volume de l'azote restant. Il est égal à :

$$(100 - 18,8) + (100 - 41,9) = 139,3.$$

L'azote provenant de l'air introduit est égal à 79 volumes. Celui provenant du gaz est donc

$$139,3 - 79,0 = 60,3.$$

Digitized by Google

La somme de tous les corps doit donner exactement 100.

$$\begin{array}{lcr} CO^2 & = & 9,3 \\ O & = & 1,1 \\ CO & = & 13,5 \\ H & = & 14,5 \\ CH^4 & = & 1,3 \\ Az & = & 60,3 \\ \hline & & 100,0 \end{array}$$

Nous avons choisi comme exemple d'analyse un gaz de gazogène riche en H et qui exigeait pour la combustion complète un volume d'air égal au volume de gaz primitif.

Si nous avions eu à analyser un gaz de haut fourneau il aurait suffi, pour cent volumes de gaz, de trente volumes d'air, et après la combustion dans le tube en platine le volume total aurait été certainement inférieur a cent, en sorte que tout le gaz aurait pu être amené dans la burette graduée A, et l'opération notablement simplifiée.

Dans l'appareil tel qu'il est construit, avec son réservoir à azote, on peut supprimer presque complètement les causes d'erreurs dues aux espaces nuisibles.

En effet, nous n'avons dans l'appareil que les cent volumes de gaz exactement mesurés, puisque nous avons eu soin de remplir tous les espaces nuisibles d'un gaz inabsorbable et incombustible. Si donc nous prenons la précaution de balayer énergiquement toutes les conduites pour en chasser les gaz successivement dans les différentes pipettes à absorption, on sera certain que les volumes de gaz disparus, c'est-à-dire absorbés, ne proviennent que de l'échantillon primitif qui occupait exactement cent volumes. On sera, de plus, certain d'avoir absorbé tous les gaz absorbables en activant la circulation des gaz dans les tubes de l'appareil. Ce qui pourrait rester d'acide carbonique et d'oxygène avec l'azote serait absolument négligeable.

Nous croyons que cet appareil peut rendre d'utiles services au chimiste métallurgiste et que sa place est indiquée dans les laboratoires d'usines où l'on doit faire beaucoup d'analyses de gaz.

Differdange, Décembre 1901.

CONGRÈS DE L'ASSOCIATION INTERNATIONALE POUR L'ESSAI DES MATÉRIAUX

PAR G. CARTAUD

Ingénieur Chimiste
Membre de l'Association internationale pour l'Essai des Matériaux.

Le choix judicieux de nos matériaux de construction devrait logiquement être fondé sur la connaissance de leurs propriétés et de leur structure. Une telle connaissance permettrait de prévoir et d éviter leur altération sous l'influence des causes mécaniques, physiques et chimiques de destruction auxquelles ils sont soumis dans nos ouvrages. L'usage, assez humiliant, de coefficients énormes de sécurité, montre trop clairement l'insuffisance de prévisions uniquement établies sur des calculs mécaniques; mais, d'autre part, la prise en considération de facteurs si nombreux semblerait exiger des constructeurs une somme de connaissances trop variées pour être approfondies. Il peut en être autrement si, dans cette étude, mécaniciens, chimistes et techniciens, mettant en commun leurs observations et leurs travaux, apportent à l'aide de leurs méthodes familières leur contribution à l'édifice. On conçoit ainsi que les ingénieurs de tous pays aient senti la nécessité de s'unir. Des groupements nationaux se sont d'abord fondés; certains même avec une mission officielle; telle est, en France, *la Commission des Méthodes d'essai des Matériaux de Construction* instituée par décret du 9 novembre 1891. Puis une association, qui englobait, à l'origine, les pays de langue allemande, se constitua en 1895 en *Association Internationale pour l'essai des Matériaux*. Cette association, le 3 avril 1901, comptait déjà 1.748 membres de tous pays et avait organisé deux congrès, le premier à Zurich en 1895, et le second à Stockholm en 1897. C'est de son troisième congrès qui s'est tenu à Budapest, du 9 au 14 septembre 1901, que je vais entretenir les lecteurs de la *Revue*.

Le but poursuivi par l'Association est défini d'une façon précise par ces paroles de M. LE CHATELIER, prononcées au Congrès : « Les travaux de l'Association Internationale

Digitized by Google

» ont un double but : 1° l'étude expérimentale des propriétés des matériaux de construc-
» tion et des méthodes d'essai servant à mesurer ces propriétés ; 2° le choix de méthodes
» d'essai uniformes en vue de la réception de ces matériaux. »

Vu l'ampleur du sujet, les séances se sont réparties en trois sections :

Section A : Métaux; section B : Ciments et mortiers ; section C : Autres matériaux.

Section A. — Métaux.

Depuis l'introduction, notamment par les ingénieurs des usines de Terrenoire, de l'analyse chimique élémentaire dans les laboratoires sidérurgiques, nos connaissances sur les influences, bonnes ou mauvaises, des différents éléments qui accompagnent le carbone dans les fontes et les aciers, se sont rapidement développées. L'analyse brute, cependant, ne renseigne que très imparfaitement sur l'état chimique de ces éléments. Cette question a pourtant son importance : la présence d'un élément étranger doit, en effet, se manifester de manière très différente dans les propriétés de l'alliage, selon qu'il y est réparti d'une manière homogène (solution solide) ou qu'il y est rassemblé dans les cristaux d'un composé défini, ou bien encore dans les inclusions irrégulières, mais inévitables, de la scorie. MM. Carnot et Goutal ont donc fait œuvre utile en cherchant à extraire, par les procédés de l'analyse minérale immédiate, des principaux produits sidérurgiques communs et spéciaux, tous les composés définis qui normalement s'y rencontrent. La liste de ces combinaisons métalliques, dont un certain nombre n'étaient pas encore connues, est dressée dans le tableau suivant :

Fe^3C	$Fe^3C,3Cr^3C^2$	Fe^3W	Fe^2Si	MnS
$4Fe^3C, Mn^3C$	$3Fe^3C, Cr^3C^2$	Fe^3C,CW	FeSi	FeS
$2Fe^3C, Mn^3C$	$Fe^3C,2Cr^3C^2$ (Williams)	—	$(Fe,Mn)^3Si$	—
$Fe^3C,2Mn^3C$	$2Fe^3C,2Cr^3C^2$ (Williams)	Fe^3Mo^2	MnSi	Fe^3P
$Fe^3C,4Mn^3C$	$3Fe^3C,2Cr^3C^2$ (Williams)	Fe^3C,Mo^2C		Fe^2P (Stead) [1]
				—
				Fe^2As

Ces résultats n'intéressent pas moins les chimistes que les métallurgistes. Il semble intéressant de rencontrer tous ces carbures doubles, formant de véritables séries homologues comparables à celles des hydrocarbures. Ajoutons que l'existence de certains des composés définis énumérés est confirmée par une méthode physique. La faible influence qu'exercent le chrome, le tungstène, le manganèse sur la résistance électrique des aciers a conduit M. Le Chatelier à admettre que ces éléments ne peuvent s'y trouver à l'état de solutions solides, mais à l'état de combinaisons définies liquatées.

C'est déjà, sans doute, quelque chose que d'avoir séparé et identifié dans nos alliages un certain nombre de composés définis; mais la tâche du chimiste n'est pas encore terminée. Sans vouloir remonter de la formule brute à la constitution atomique, il peut être important d'aller au moins jusqu'à l'établissement de la formule moléculaire. Il peut, en effet, résulter du simple fait de différences dans l'état de condensation moléculaire de ces composés des différences notables de propriétés physiques, mécaniques ou même chimiques. Mais il faut avouer que, dans l'état actuel de nos moyens, nous sommes bien désarmés pour résoudre un tel problème. Les méthodes pratiques et directes de détermination des poids moléculaires, si variées pour les corps gazeux ou dissous, sont encore à trouver pour les solides. Néanmoins M. le baron Jüptner von Jonstorff, de Donawitz, n'a pas craint d'aborder ce délicat problème pour le carbure de fer auquel, depuis F. Abel, Mylius, Förster et Schöne, Moissan et d'autres, on attribue la formule brute Fe^3C. Déjà le chimiste américain Campbell remarquant, après Clöez, que l'action des hydracides sur les fers carburés dégage, comme produits primaires de la réaction, les carbures de la série éthylénique, avait émis cette opinion que chacun de ces hydrocarbures devait provenir de la décomposition d'un carbure de fer déterminé; l'éthylène correspondrait par exemple à $(Fe^3C)^2$, le propylène à $(Fe^3C)^3$, etc. M. Jüptner a repris à Budapest la même idée en l'étayant sur les travaux d'autres expérimentateurs tels qu'Osmond et Werth, Howe, Sauveur, Hogg et sur ses travaux personnels, tous effectués au moyen de la méthode colorimétrique bien connue du dosage du carbone, la méthode d'Eggertz. Il résulterait de ces recherches que le pouvoir colorant du carbone dans la solution nitrique varierait comme les nombres 2, 3, 4, 5 suivant que l'acier mis en œuvre serait trempé, naturel ou recuit. M. Jüptner y voit une nouvelle preuve de l'existence de différents polymères car-

1. Voyez au sujet de ces phosphures : A. Granger, *R. G. C.*, 1900, 3, 461.

Digitized by Google

burés ; mais allant plus loin que CAMPBELL, il essaye de rattacher ces différents degrés de polymérisation aux constituants micrographiques d'OSMOND et des autres métallographes. C'est ainsi que, selon lui, la « perlite » contiendrait C^1Fe^{12} isolé, que la « troostite » et la « martensite » seraient respectivement des solutions de C^3Fe^9 et de C^2Fe^6 dans le fer et que dans l' « austenite », enfin, le carbure serait complètement dissocié et le carbone dissous en nature.

Ces conceptions, bien que très séduisantes et même vraisemblables, quant à leur esprit, n'en sont pas moins des hypothèses, et M. JÜPTNER ne s'en défend d'ailleurs pas. Outre qu'elles soulèvent la question déjà si controversée de la nature des corps dans les solutions, elle se fonde sur des caractères bien indirects. Enfin, il paraît difficile de reconnaître avec certitude dans les produits finaux de réactions probablement compliquées, ceux qui résulteraient de la réaction primaire, la seule qui puisse renseigner sur la constitution des corps réagissants.

Bien que déjà parvenus aux confins de la chimie monographique et classique, la solution générale du problème n'est pas encore bien avancée. Il nous faut maintenant connaître le mode de répartition des constituants, leur configuration propre, leur état physique (amorphe ou cristallin), leurs relations de voisinage définies par leur histoire physique ; il nous faut en faire l'histoire biologique et histologique pour nous conduire à la connaissance et à l'interprétation de la *texture* ou *structure*. Tel est l'objet de la *métallographie microscopique* combinée à la *chimie physique*. M. le professeur HEYN, de Charlottenbourg, en a décrit à Budapest une intéressante application à l'étude, cependant bien ingrate, de l'action des gaz sur les métaux, et en particulier de l'oxygène sur le cuivre. Il nous explique ainsi, le plus aisément du monde, par quel mécanisme le cuivre peut, à une température même inférieure de 18° à son point de fusion, absorber de l'oxygène dans toute sa masse et donner le *cuivre brûlé*. L'oxygène est fixé à l'état d'oxydule, capable de former avec le cuivre un alliage *eutectique*, correspondant à la teneur de 3,5 % de Cu^2O. La solubilité réciproque du cuivre et de l'oxydule qui, dans l'alliage liquide, forment une solution homogène, s'annule dans l'alliage solide. Cette solution abandonne par refroidissement du cuivre (alliages hypoeutectiques) ou de l'oxyde (alliages hypereutectiques), pour se solidifier ensuite d'un seul bloc, lorsque la solution mère atteint la composition de l'eutectique. La micrographie montre, dans le premier cas, les grains de cuivre cimentés par l'eutectique, et dans le second, des cristallites d'oxydule se détachant sur la pâte formée par l'eutectique.

M. HEYN décrit une autre application de la même méthode dans la mesure de l'écrouissage des différentes régions d'un métal ayant subi une déformation permanente. A l'aide d'un quadrillage convenable des photographies microscopiques, on arrive à déterminer, dans le plan de la section, les deux directions principales de déformation des cristaux élémentaires ou *grains* du métal, et leur valeur le long de ces deux axes, les grains étant à l'origine supposés équiaxes.

Signalons enfin, dans le même mémoire, la comparaison assez originale que fait l'auteur entre les figures structurales de la métallographie et les hiéroglyphes égyptiens. Les besognes du métallographe et de l'épigraphiste ne sont pas, en effet, sans quelque ressemblance. Lorsque, sur la page blanche qu'est la préparation polie, apparaissent ces figures souvent inattendues que dessinent nos réactifs, il nous reste à les déchiffrer et les interpréter, et c'est la partie la plus délicate de notre tâche ; à l'inverse de nos jeunes écoliers, le micrographe débutant sait bien souvent écrire, avant de savoir lire les caractères qui surgissent sous ses doigts, déjà même expérimentés. Mais au moins, quand, écoliers studieux, nous lirons couramment l'écriture micrographique, serons-nous en mesure de tout expliquer et tout prévoir au sujet de nos métaux? Le même M. HEYN vient nous désenchanter, et cite deux cas où la micrographie est restée muette, et où la solution recule encore devant nous : L'acier doux, chauffé dans l'hydrogène entre 730 et 1.000° et trempé dans l'eau froide est plus fragile que si, dans les mêmes conditions, le chauffage est fait dans l'air ; et cependant la proportion d'hydrogène fixée ne dépasse pas 2 millionièmes. Autre fait, celui-là connu depuis longtemps déjà ; l'acier est fragile à une température, variable avec la carburation, mais voisine de 260°, température qui correspond à l'apparition de la couleur bleue du revenu ; c'est la *fragilité au bleu* des gens du métier. Dans les deux cas, rien dans la structure n'annonce cette fragilité ; la structure de l'acier fragile est la même que celle de l'acier non fragile.

Il n'y a pas lieu cependant de se décourager encore. Si, grâce à la chimie et à la physique, nous pouvons parvenir à la connaissance intime de la structure de nos métaux, nous devons, il semble, nous trouver en meilleure posture pour leur appliquer les lois théoriques de la mécanique. Il faut cependant bien dire que, jusqu'à présent, ingénieurs et constructeurs ne raisonnent pas toujours ainsi. Aux cas les plus variés suffisent les mêmes lois abstraites, dont les coefficients numériques varient seuls dans leur application aux

Digitized by Google

matériaux les plus divers. Ce n'est pas que la pratique ne leur ait point quelquefois infligé de cruels démentis ; ce n'est pas non plus qu'un accord assez satisfaisant ne se soit manifesté dans bien des cas entre leurs formules et les faits observés ; mais ils bénéficiaient alors, à leur insu, d'une disposition structurale qui rendait légitimes leurs raisonnements, fondés implicitement sur l'hypothèse de matériaux parfaitement homogènes. Il se peut, dans les cas les plus favorables, que nos métaux, constitués par l'agrégation d'une infinité de cristaux microscopiques orientés dans des directions quelconques, puissent posséder, de ce fait, une sorte « d'isotropie par compensation » qui explique la concordance; mais il paraît au moins rationnel, dans des questions aussi fondamentales, de faire intervenir les considérations de structure. Quoi qu'il en soit, ces deux manières, non incompatibles d'ailleurs, d'envisager les questions de résistance des matériaux, ont été représentées au Congrès par un certain nombre de communications sur lesquelles nous passerons plus rapidement à cause de leur rapport un peu trop lointain peut-être avec la chimie, même appliquée.

M. Mesnager, le distingué professeur de l'Ecole des Ponts et Chaussées, décrit un élégant dispositif fondé sur la polarisation optique, permettant la vérification sur le verre et les matériaux transparents des lois mathématiques de l'élasticité.

M. le professeur von Tetmajer, de Zurich, le dévoué président de l'Association, s'est appliqué dans un travail très consciencieux à vérifier ces mêmes lois dans les efforts de « flambage ».

M. le docteur de Szily, de Budapest, s'est livré à l'étude théorique et expérimentale des phénomènes accompagnant la traction de cylindres creux soumis à des pressions intérieures.

M. le docteur von Hoor, de Budapest, attire l'attention sur les relations que présentent entre eux les phénomènes de polarisation électrique, magnétique et mécanique.

MM. Osmond et Cartaud, s'essayant à relier leurs observations personnelles à celles des physiciens, des micrographes, des mécaniciens, des géologues même, étudient expérimentalement les modes de structure imposés aux corps par l'application des forces extérieures et leur combinaison avec la structure originelle ou *congénitale*. Partant de l'idée, émise déjà par M. Osmond, de la propagation ondulatoire des efforts, ils arrivent à cette conclusion que la désagrégation mécanique doit fatalement résulter de la superposition ou de l'interférence de deux catégories de réseaux de faiblesse, l'un engendré par la distribution même des efforts et relevant des lois générales de l'élasticité, l'autre, placé sous la dépendance étroite de la structure congénitale ou spontanée.

Plus on veut serrer de près les données rationnelles du problème, plus la solution nous en apparaît laborieuse et complexe. Mais s'il ne nous est pas encore permis d'expliquer et de prévoir, pouvons-nous au moins nous flatter, pour répondre aux exigences *pratiques* et immédiates, de constater, par des méthodes vraiment sûres et fidèles, les *propriétés* qui justifient l'emploi de nos métaux? S'il en était ainsi, la question de l'unification internationale de ces méthodes aurait pu être agitée au Congrès. Le mérite du Congrès de Budapest est précisément d'avoir démontré que les méthodes actuelles de réception ne donnaient pas une pleine sécurité aux constructeurs. Répondant à l'appel de M. Henri Le Chatelier, des ingénieurs des plus distingués, tous Français, MM. Frémont, Charpy, Leblant, Auscher, Vanderheym, Guillery, Huillier, ont apporté sur ce sujet un faisceau de faits très suggestifs, qui soulignés et appuyés encore par l'autorité d'un tel parrain, ont très vivement impressionné les membres du Congrès. Tous les faits montrent clairement l'existence d'une propriété mécanique spéciale, *la fragilité*, dont la mesure échappe à l'essai de traction. Maintenant que nous sommes prévenus, il nous paraît logique, en effet, qu'un essai statique ne puisse renseigner sur la résistance éventuelle de nos métaux à l'influence d'efforts brusques de chocs ou de vibrations, cependant les plus dangereux en service. A cette propriété, hier encore envisagée comme une anomalie, il faut chercher une méthode de mesure appropriée. Mais avant de décrire les méthodes proposées, examinons d'abord les faits. Comme le dit M. Le Chatelier :

« On a su de tout temps que certains métaux sont *régulièrement fragiles*, comme le » bismuth, l'antimoine, c'est-à-dire se cassent toujours avec des allongements à peu près » nuls, et que, par suite, leur rupture exige seulement une dépense très faible de travail, » tandis que d'autres métaux, comme le cuivre rouge bien pur, ne se brisent jamais qu'avec » de très fortes déformations permanentes, et par suite, avec une grande dépense de tra- » vail. Mais ce que l'on n'avait pas encore remarqué, c'est qu'un même métal peut parfois, » suivant les conditions où il est placé, se briser avec ou sans déformation permanente, » c'est-à-dire se comporter ou non comme un métal fragile. Les fers et les aciers fondus » présentent souvent cette *fragilité intermittente*.....

» Pour expliquer la fragilité capricieuse des aciers, il suffit de supposer qu'ils se » trouvent dans une situation limite pour laquelle la matière interne des grains et leur

Digitized by Google

» enveloppe opposent une résistance égale à la déformation. Les circonstances les plus » insignifiantes, en apparence, suffiront pour faire propager la déformation dans l'enve- » loppe, c'est-à-dire donner la cassure à grains et la fragilité (*cassure intercellulaire*), ou » la faire passer par l'intérieur des grains, en donnant la cassure à nerf et la malléabilité » (*cassure intracellulaire*). »

Pour ces métaux limites, la recherche des conditions du passage de la fragilité à la non fragilité a une très grande importance; ce passage est sous la dépendance de certains facteurs, tels que la vitesse du choc (Frémont), la température (André Le Chatelier) et l'existence à la surface du métal d'entailles plus ou moins anguleuses. Ceci nous amène à parler des méthodes proposées pour la mesure de la fragilité. Elles se ramènent toutes à l'action de chocs sur des éprouvettes entaillées, mais diffèrent par la manière de produire la rupture (en un seul choc ou en plusieurs chocs, hauteur de chute constante ou croissante) par la forme de l'entaille et la dimension des éprouvettes. Le procédé le plus rationnel consiste à rompre d'un seul choc, et à mesurer la force vive résiduelle du mouton après rupture. M. Frémont, le promoteur de cette idée, munit à cet effet son mouton de ressorts tarés dont la flexion mesure cet excédent de force vive. M. Charpy, aux forges de Châtillon-Commentry, se sert, lui, d'un puissant pendule ; la remontée au delà de la position d'équilibre, mesure l'énergie non consommée par la rupture de l'éprouvette. Quant à la forme de l'entaille, chacun préconise la sienne. Cette divergence est sans inconvénients pour les métaux régulièrement fragiles (Frémont), ou pour les métaux dénués de toute fragilité (Leblant), pour lesquels l'influence de l'entaille est nulle; mais il n'en est pas de même pour les métaux compris entre ces deux catégories extrêmes, et l'on comprend qu'une unification s'impose si l'on veut avoir quelque comparabilité dans les résultats des différentes méthodes. Mais cette unification, pas plus que l'imposition d'une disposition déterminée ne peut être opportune qu'après de nouvelles études. « Il faut d'abord établir, » comme le fait remarquer M. Le Chatelier, que la fragilité pratique dans l'emploi » des métaux, et la fragilité telle qu'elle est définie par les essais sur barreaux entaillés » sont bien une seule et même propriété. »

Espérons que les études en cours aboutiront pour le prochain Congrès à l'éclaircissement de cette question, dont la résolution permettrait, avec sécurité, l'emploi des métaux durs, à limite élastique élevée, et partant l'allègement de nos constructions.

Rappelons pour finir, le rapport de MM. Ast et Barba sur les méthodes de détermination de l'homogénéité macroscopique du fer et des aciers, et les essais effectués par M. Wahlberg avec la méthode de Brinell qui peut donner dans certains cas, par le diamètre de l'empreinte d'une bille d'acier, les constantes de l'essai de traction.

Sections B et C.

Signalons d'abord à l'attention des spécialistes, un certain nombre de communications qui, par leur caractère franchement technique, s'éloignent du cadre de la *Revue*.

Ce sont les rapports de M. Gary, de Charlottenbourg, sur les procédés d'essai des ciments actuellement en usage en Allemagne, un rapport de MM. Zielinski et Zhuk, de Budapest, sur les méthodes d'essai des ciments romains, les propositions de M. Herfeldt sur l'essai des pouzzolanes, une note de M. Blount sur l'essai d'invariabilité de volume des ciments, enfin les communications de MM. Foss, Mercier, Baire sur les essais mécaniques des ciments. D'autres communications envisagent plus spécialement le point de vue chimique, et nous intéressent davantage.

M. Henri Le Chatelier reprend la question de la décomposition des ciments à la mer. Ses recherches établissent que le gonflement et la désagrégation rapide des ciments sous l'action de l'eau de mer doivent être attribués à la formation d'un sulfoaluminate de chaux. Le gonflement croît avec la proportion d'alumine. Par contre, les ciments où l'alumine est remplacée par les sesquioxydes de fer, de chrome, de manganèse ou de colbalt, sont beaucoup plus stables. Il propose l'emploi dans les constructions maritimes de ciments ferrugineux; le mélange $5SiO^2,Fe^2O^3,17CaO$ entre autres, s'est très bien comporté dans ses essais.

M. Deval confirme par ses études sur l'action du sulfate de chaux sur les ciments, les résultats de M. Le Chatelier. Il a réussi à établir la composition exacte du sulfoaluminate de chaux, qui, découvert par M. Candlot, méritait une étude spéciale ; il répondrait à la formule $Al^2O^3,3CaO,3(SO^3CaO)$.

M. Maynard sur le même sujet développe une théorie assez contraire aux idées admises. La désagrégation des ciments ne devrait pas être attribuée, d'après lui, au foisonnement résultant de la formation de sels produits par la pénétration de l'eau de mer, mais au contraire, à une sorte d'exosmose de la chaux du ciment. Cette dissociation du ciment serait d'ailleurs prévue par des considérations thermochimiques.

Digitized by Google

M. von Tetmajer étudie l'action de certains sels sur la prise et la résistance des ciments. Le carbonate, le sulfate et le chlorure de sodium accélèrent la prise. Le sulfate de soude a une action nuisible, également constatée par M. Gajo sur la résistance des mortiers de ciment; mais de faibles quantités de chlorure de sodium dans l'eau de gachage sont sans action sur cette résistance.

M. Eger constate l'inaltération des ciments dans les eaux ferrugineuses et vaseuses, ainsi que la bonne conservation du fer, après dix ans de service, dans des plaques de ciment armé.

Enfin, M. Leduc conclut de ses recherches sur l'action prolongée de la chaleur rouge sur les ciments qu'à une température voisine de la décomposition du carbonate de chaux, le silicate tricalcique se dissocie en chaux et silicate dicalcique.

En ce qui concerne l'évolution des procédés d'essai employés pour la « recette » des ciments, le rapport de M. Berger, de Vienne, et la note de M. Le Chatelier sur l'emploi d'essais simplifiés et rapides se recommandent par leur propre objet et leur nouveauté. Les essais des ciments sont longs; leur durée réglementaire est de 28 jours. L'action accélératrice de la chaleur dans toutes les réactions chimiques étant connue, il semble que l'on pourrait gagner un temps précieux si les éprouvettes abandonnées dans les essais actuels de la température ordinaire étaient maintenues dans un bain à 100°. Les résultats présentés au Congrès sont trop peu nombreux pour être concluants. Ces recherches méritent néanmoins une continuation sérieuse.

Il nous reste à signaler une communication de M. Considère qui continue ses belles études sur les propriétés du béton armé et les expériences originales de M. Feret sur l'adhérence des mortiers.

Si nous passons à d'autres matériaux, remarquons une étude monographique de M. Jenö Kovacs sur l'asphalte, et le rapport de M. Schwappack sur l'unification des méthodes d'essai des bois. On trouve, exprimée dans ce dernier travail, l'opinion que l'altétion des bois de construction ne serait pas due à l'action de bactéries, mais au développement de champignons, dont le plus connu serait le *Merulius lacrymans* ou champignon de caves. Un second rapport de M. Friedrick se préoccupe spécialement des mesures en quelque sorte prophylactiques à opposer à son invasion dans les chantiers.

S'il est vrai qu'une conclusion puisse terminer ce compte rendu, ce ne peut être que cette constatation, assez flatteuse pour notre amour-propre national, de la part assez brillante qu'a prise la France au Congrès de Budapest. Les Français, quoique en forte minorité, ont présenté plus de la moitié des communications. Ajoutons qu'une bonne part de ce succès revient à l'activité et au dévouement de M. Le Chatelier qui représente si dignement notre pays dans le Comité Directeur de l'Association.

Paris, Janvier 1901.

BIBLIOGRAPHIE

Chimie et physique théoriques.

Recherche sur un nouveau destructeur des céréales et sur les dégâts qu'il cause; F. Malméjac, docteur en pharmacie. In-8°, 15 p. et 2 planches. Sétif, impr. et libr. Belfort. (1901.)

Formulaire pratique de thérapeutique et de pharmacologie; A. Gilbert, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris, et P. Yvon, pharmacien. (Ancien Formulaire de Dujardin-Beaumetz.) 14e édition, revue, corrigée et augmentée. In-8°, II-750p. Evreux, impr. Hérissey. Paris, libr. Doin. (1901.)

De l'influence des forêts sur le régime des eaux, conférence faite le 8 juillet 1901 au Congrès de la Société forestière de Franche-Comté et Belfort, à Bourg, E. Guinier, ancien inspecteur des eaux et forêts. In-8°, 24 p. Besançon, impr. Jacquin. (1901.)

Etude expérimentale de l'action physiologique de l'ozone (thèse); le docteur Jean Baur, élève à l'Ecole du service de santé militaire. In-8°, 75 p. avec fig. Lyon, impr. et libr. Rey. (1901.)

Les carbures d'hydrogène; par M. Berthelot, secrétaire perpétuel de l'Académie des sciences, professeur au collège de France, 3 volumes, in-8°, de 412-459 et 559 p. Paris, imprim. Gauthier-Villars. (1901.)

Sous ce titre M. Berthelot, a réuni les mémoires qu'il a publiés sur les carbures d'hydrogène, dans les divers périodiques, de 1851 à 1901. Ces recherches disséminées dans de nombreuses publications gagnent à être ainsi présentées; le lecteur peut se rendre compte des résultats obtenus et de l'idée directrice de l'auteur.

Le premier volume comprend les synthèses de l'acétylène et de ses dérivés, et l'étude de leurs circonstances de formation sous l'influence de l'effluve, de l'électrolyse et de l'étincelle électrique. Faisant suite à l'étude spéciale de l'acétylène viennent les travaux de l'auteur sur les polymères (benzine et styrolène). L'examen des propriétés explosives de l'acétylène et des conditions

Digitized by Google

de sa destruction forme un chapitre spécial. La synthèse du formène et des carbures éthyléniques et de l'acide formique terminent la première moitié du premier volume. La seconde moitié comprend la synthèse de l'acide cyanhydrique et du cyanogène au moyen de l'acétylène. Puis nous rencontrons les combinaisons oxygénées que l'on peut faire dériver de l'acétylène (hydrates d'acétylène, acides et phénol). La fin du volume est consacrée aux combinaisons des éléments halogénés et des métaux avec l'acétylène.

Le tome II commence par l'examen de l'action de la chaleur sur les carbures d'hydrogène. Les carbures d'hydrogène ont donné lieu à des réactions intéressantes, comme on le sait; les plus curieuses de ces réactions se produisent quand on opère sur les mélanges de carbures. M. BERTHELOT a réalisé ainsi les synthèses du styrolène, de la naphtaline, de l'anthracène, du crotonylène, du toluène. Les homologues de la benzine prennent naissance par l'action réciproque de carbures plus simples. Ces études devaient avoir une répercussion sur des questions d'un ordre plus pratique; l'auteur, en effet, a été amené à étudier le gaz de l'éclairage. L'analyse des carbures d'hydrogène présente des particularités dignes d'attirer l'attention, aussi, une portion du volume est-elle consacrée à cette question spéciale. On trouve relatées dans ces quelques chapitres les différentes méthodes et les diverses études exécutées dans cette voie : emploi du brome dans l'analyse des gaz, emploi en analyse des combinaisons de l'acide picrique avec les carbures, action du potassium sur les carbures, etc. Cette portion de l'ouvrage renferme aussi les travaux entrepris sur l'action de la chaleur, sur l'oxyde de carbone et sur l'action de l'effluve électrique sur l'oxyde de carbone et sur les carbures d'hydrogène gazeux.

A ces carbures, succède l'étude des séries propylique, allylique, terpénique et camphénique. L'isomérie du propylène et du triméthylène a fait l'objet de recherches qu'il est commode de trouver réunies en un seul groupe. La série camphénique nous ramène aux premiers travaux de M. BERTHELOT; c'est, en effet, en 1852, 1854 et 1855 que paraissent les mémoires sur le bichlorhydrate d'essence de térébenthine, les diverses essences de térébenthine, les hydrates d'essence de térébenthine et l'isotérébenthène. Cette importante série a été complétée par des travaux moins éloignés de nous; un des plus récents concerne les recherches thermochimiques sur les séries térébenthénique, terpilénique et camphénique.

Dans le dernier volume, sont exposées : l'hydrogénation des carbures d'hydrogène, l'oxydation des carbures d'hydrogène et la synthèse des alcools par les carbures d'hydrogène. Ce tome III débute par la relation des expériences relatives à l'hydrogénation directe et aux équilibres chimiques en relation avec l'union des carbures hydrogénés avec l'hydrogène libre. L'hydrogénation des carbures a amené M. BERTHELOT à imaginer la méthode à laquelle il a donné le nom de méthode universelle d'hydrogénation. Son procédé de traitement des composés organiques, par un grand excès d'acide iodhydrique, lui a permis de réaliser un nombre considérable de réactions dans la série grasse, dans la série aromatique, et dans les séries terpénique et camphénique. Leur exposé ne comprend pas moins de 250 pages.

L'oxydation des carbures, acides et aldéhydes, a été également féconde en découvertes; elles sont mentionnées à la suite des phénomènes qui accompagnent l'hydrogénation.

Ce sont les travaux relatifs à la synthèse des alcools qui terminent l'ouvrage. Les premières expériences sont déjà anciennes puisqu'elles datent de 1855 (synthèse de l'alcool au moyen de l'éthylène), 1855 (synthèse de l'alcool isopropylique et de l'alcool méthylique).

A. GRANGER,
Docteur ès sciences.

— Nous recevons l'**Annuaire du Bureau des Longitudes** pour 1902 que vient de publier la librairie Gauthier-Villars (55, quai des Grands-Augustins). Ce petit volume compact contient une quantité de renseignements indispensables à l'ingénieur et à l'homme d'études. Parmi les Notices de cette année signalons tout spécialement celle de M. A. CORNU, sur **Les courants polyphasés**; celle de M. H. POINCARÉ, sur **La télégraphie sans fil**, et enfin celle de M. GUYOU sur **La division décimale de la circonférence**. In-16 de près de 850 pages avec figures: 1fr.,50 (franco, 1fr.,85).

Chimie et physique industrielles.

La traction électrique sur voie ferrée (Voie; Matériel roulant; Traction); André BLONDEL et F.-Paul DUBOIS, ingénieurs des ponts et chaussées. T. 2. In-8, 867 pages avec 1,014 fig. Evreux, impr. Hérissey. Paris, lib. Béranger. (1901.)

Les Graines grasses nouvelles ou peu connues des colonies françaises; le professeur docteur Edouard HECKEL, professeur à la Faculté des sciences. In-8°, IV-191 p. avec fig. Mâcon, impr. Protat frères. Paris, libr. Challamel. (1902.)

Papier vélin. — Produits naturels des colonies et Cultures tropicales.

Pasteurisation et Stérilisation du lait; *le docteur* Henri DE ROTHSCHILD. In-16, 93 p. avec fig. Mâcon, impr. Protat frères. Paris, libr. Doin; libr. Béranger. 1 fr. 50. (1901.)

Instruments et Méthodes de mesures électriques industrielles; H. ARMAGNAT, chef du bureau des mesures électriques des ateliers Carpentier. 2e édition, revue et complétée. In-8, III-619 p. avec fig. Evreux, impr. Hérissey. Paris, libr. Naud. (1902.)

Au pays de la houille blanche. Etudes électrotechniques. Législation des chutes d'eau, sources, rivières, cours d'eau non navigables (Manuel pratique; Commentaire des lois et de la jurisprudence civiles et administratives; Propriété des sources; Domanialité des rivières; Formalités administratives; Droit de riveraineté; Aperçu des réformes proposées); Paul BOUGAULT, avocat à la cour d'appel de Lyon. In-8, 260 p. Lyon, impr. Legendre et Cie. Grenoble, libr. Gratier et Cie. Paris, libr. Desforges. (1902.) 6 francs.

Des huiles en général et de leur industrie; E. DIEU. In-8, 8 p. Arras, imprim. Boyau. (1901.)

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF.

Digitized by Google

L'ÉTAT ACTUEL DE L'INDUSTRIE

DE LA

CARBONISATION DU BOIS EN FRANCE

PAR M. RENÉ DUCHEMIN

Au moment où la question de l'alcool dénaturé est à l'ordre du jour, et où une campagne semble menée contre l'emploi du méthylène comme agent de dénaturation, il nous paraît utile de rappeler aux lecteurs de la *Revue générale de Chimie pure et appliquée* l'importance de l'industrie de la carbonisation du bois en vase clos, en France, qui, — nous le démontrerons ultérieurement — serait frappée à mort par la suppression du méthylène dénaturant.

La carbonisation du bois en vase clos, consiste à soumettre le bois, dans des cornues en fer, à l'action de la chaleur, a recueillir par condensation les produits qui se dégagent et qui constituent l'acide pyroligneux brut. enfin à retirer de la cornue le résidu de la carbonisation : le charbon de bois.

L'acide pyroligneux obtenu est un mélange fixe, et dont on ne saurait faire varier la composition, de méthylène, de produits acétiques et de goudron de bois.

C'est assez dire qu'on ne peut produire de méthylène sans produits acétiques et goudron, et inversement les produits acétiques ou le goudron, sans méthylène.

HISTORIQUE.

En 1658, GLAUBER parle, pour la première fois, dans son ouvrage *Miraculum mundi*, du vinaigre de bois, mais c'est seulement en 1798, qu'un Français, Philippe LEBON, originaire de la Haute-Marne, soumet en grand le bois à une carbonisation en vase clos et recueille un liquide goudronneux.

Il fit même breveter son procédé qu'il exploita pendant quelques années dans les forêts avoisinant le Havre, afin de fournir à l'administration de la Marine le goudron qui lui était indispensable.

La mort de LEBON marqua un arrêt dans le développement de la nouvelle industrie, pour laquelle de nouveaux brevets devaient être pris en 1812, en Angleterre, par TAYLOR, qui isola dans les produits de la distillation l'esprit de bois, ou méthylène.

Sept ans plus tard, à Hausach (grand duché de Bade), étaient montés les premiers grands fours à carbonisation, mais là encore la réussite ne devait pas couronner les efforts de ceux qui les avaient installés, l'écoulement des produits impurs obtenus étant fort difficile.

En 1823, la France reprenait la première place qu'elle ne devait plus quitter jusqu'à nos jours.

Les frères MOLLERAT, en effet, trouvaient leur procédé à froid pour la fabrication de l'acide acétique pur, en partant de l'acétate de soude fabriqué dans l'usine KESTNER, et c'est de ce jour que date le développement progressif des usines de carbonisation des bois en France.

Chaque année marque un progrès. Les découvertes des colorants dérivés du goudron de houille donnent, en effet, un essor à la nouvelle industrie grâce aux quantités d'acide et de méthylène nécessaires pour la fabrication de l'aniline et de la diméthylaniline. Mais c'est surtout en 1872, lorsque l'Etat français choisit le méthylène comme agent de dénaturation, à la dose de 25 %, que la carbonisation prend place parmi les plus importantes industries chimiques de notre pays.

Le méthylène étant fabriqué concurremment avec l'acide acétique, les fabricants furent obligés d'améliorer la fabrication des sels de cet acide, afin de les obtenir à un état de pureté qui permit leur écoulement facile et leur emploi dans les nombreuses industries qui en font encore usage aujourd'hui.

Les années 1893 et 1897 qui virent la réduction du méthylène dénaturant à 15 et à 10 % ne portèrent pas un coup trop terrible à la carbonisation, grâce à l'exportation qui put alors être faite sur l'Angleterre, l'Allemagne et la Hollande, mais malheureusement cette ressource manque aujourd'hui, car l'Amérique fabrique des quantités considérables de méthylène dont elle inonde une partie du marché européen. Elle en consomme, en effet, une partie à des prix très rémunérateurs, puisque, grâce aux droits prohibitifs qu'elle a établis, elle ne saurait craindre aucune concurrence, et exporte le surplus de sa production à n'importe quelles conditions.

Digitized by Google

A côté des produits acétiques et du méthylène les usines de carbonisation fabriquent actuellement les corps figurant au tableau suivant, et qui s'adressent à un nombre considérable d'industries.

Ce que l'on retire du bois par la distillation :

- Bois.
  - 1. Acide pyroligneux.
    - 3. Acide acétique brut.
      - 8. Pyrolignite de chaux brun.
      - 9. — — gris.
      - 10. Acide acétique industriel.
      - 11. Acétone
        - 12. Chloroforme.
        - 12bis. Iodoforme.
      - 13. Acétate de chaux blanc.
      - 14. Pyrolignite de soude.
      - 15. — fritté.
      - 16. Acétate de soude en cristaux.
      - 17. — — — neige.
      - 18. — — fondu.
        - 19. Acétate de cuivre (verdet neutre).
        - 20. Acide acétique, bon goût, pour conserves.
      - 21. Pyrolignite de plomb.
      - 22. Acétate de plomb.
      - 23. Pyrolignite de fer.
      - 24. Acétate d'alumine.
    - 4. Méthylène brut.
      - 25. Méthylène ordinaire pour la fabrication de certains vernis.
      - 26. Méthylène pour la dénaturation.
        - *a.* Type régie française.
        - *b.* Types régie des différents pays.
      - 27. Méthylène pur pour la fabrication des couleurs d'aniline.
        - 28. Formaldéhyde.
    - 5. Goudron de bois.
      - 29. Créosote.
        - 30. Carbonate de créosote.
        - 31. Phosote (phosphate de créosote).
        - 32. Taphosote (tannophosphate de créosote).
        - 33. Créosoforme (combinaison de créosote et de formaldéhyde).
        - 34. Tannocréosoforme.
      - 35. Gaïacol.
        - 36. Gaïacol liquide.
        - 37. Gaïacol cristallisé naturel.
        - 38. Carbonate de gaïacol.
        - 39. Phosphate de gaïacol.
        - 40. Gaïaforme.
        - 41. Tannogaïaforme.
      - 42. Brai.
  - 2. Charbon de bois.
    - Charbon de bois.
    - 6. Braisette.
    - 7. Poussier.
      - 43. Noir de fonderie.
      - 44. Briquettes.

Un simple coup d'œil sur ce tableau suffit pour se rendre compte que, loin de rester stationnaire, l'industrie de la carbonisation s'est développée concurremment avec les progrès de la science. Les renseignements généraux que nous allons donner maintenant, nous semblent de nature à démontrer que ce serait un désastre de voir disparaître une industrie dont l'intérêt est indiscutable.

Généralités.

Contrairement à ce que l'on peut croire, — et ce fait étonnera certainement beaucoup de lecteurs — on carbonise en France deux fois plus de bois qu'en Allemagne, et ce dernier pays est obligé d'importer la majeure partie des quantités de méthylène qui lui sont nécessaires pour la fabrication des couleurs d'aniline.

Malheureusement, comme nous l'avons dit plus haut, cette importation provient presqu'exclusivement de l'Amérique qui peut pratiquer des prix, rendus caf, les ports allemands, que les usines françaises ne sauraient actuellement concurrencer, sauf cependant sur certaines places de l'intérieur assez rapprochées de nos frontières.

Les bois servant de matière première sont des bois de taillis, provenant de coupes annuelles, faites dans deux cent mille hectares de forêts, appartenant soit à l'Etat, soit aux communes, soit à des particuliers, et leur achat influe sur le prix de vente de coupes de 1.200.000 à 1.500.000 hectares réparties sur une *quarantaine* de départements. La carte suivante, dans laquelle les départements qui sont intéressés par l'industrie de la carbonisation sont indiqués en traits pleins, donnera une idée exacte de l'influence qu'elle exerce sur les régions forestières de notre pays.

Il est important de remarquer que si les usines de carbonisation venaient à disparaître la valeur des bois de taillis deviendrait nulle, étant donné que leur transformation et leur vente en charbon de bois ne sauraient être rémunératrices, puisque chaque jour, les prix de ce produit s'abaissent par suite de la concurrence du gaz.

Digitized by Google

En même temps que l'influence de la carbonisation du bois en vase clos est primordiale pour la fortune forestière de la France, on ne doit pas perdre de vue qu'étant forcée pour la facilité de ses approvisionnements, de se disperser dans tous les centres forestiers, elle embrasse un immense territoire, introduit ainsi l'industrie dans des régions où il n'y en aurait pas sans cela, et assure un travail régulier aux ouvriers de ces contrées.

C'est ainsi que le nombre de personnes qu'elle intéresse dans les forêts, pour le travail des bois et leur transport, soit directement, soit indirectement, s'élève à plus de 50.000, et celui des ouvriers employés pour le travail des usines à quelques milliers.

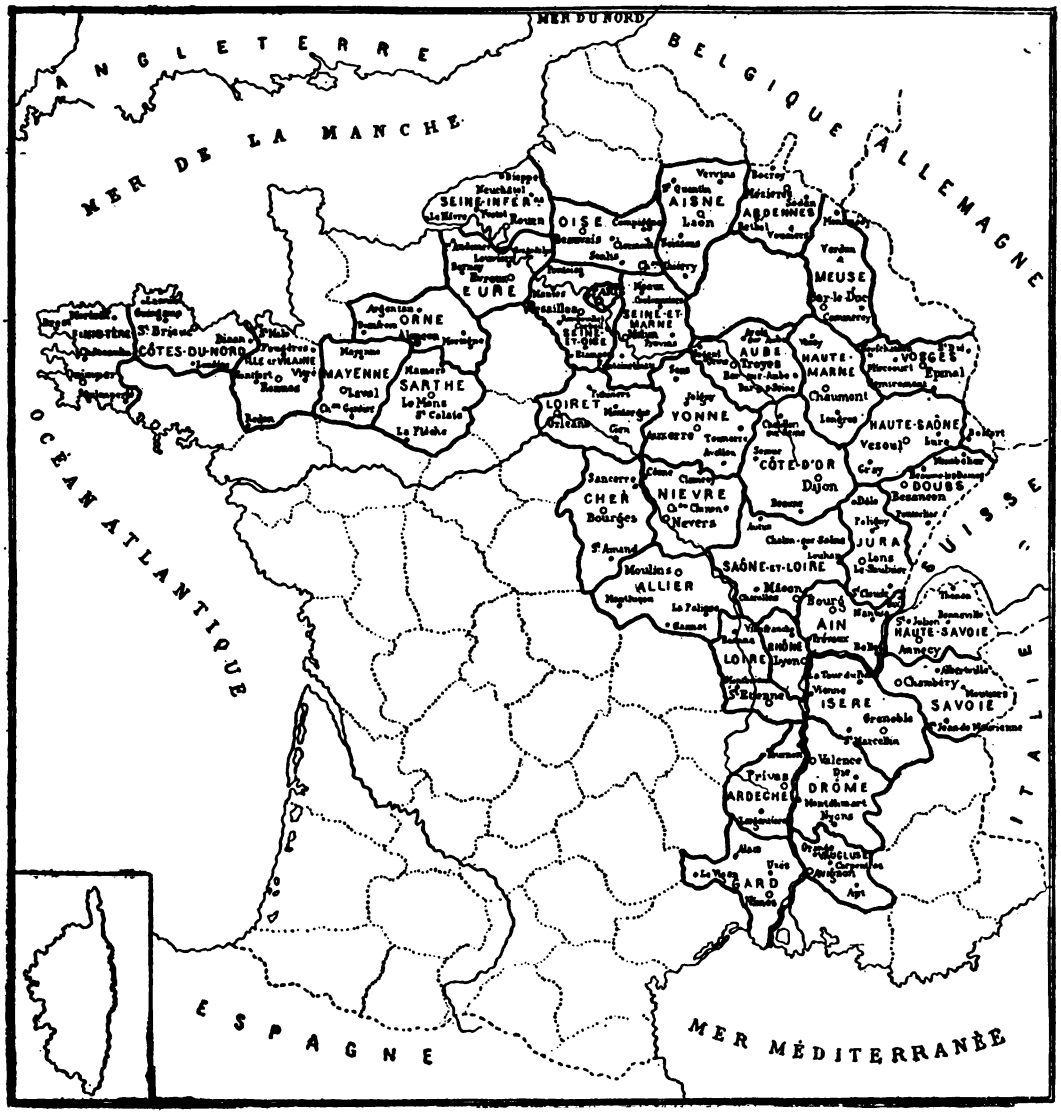


Fig. 1. — Carte de France montrant les départements dans lesquels se fait la carbonisation du bois.

La consommation de houille de ces mêmes usines dépasse 100.000 tonnes (10.000 wagons) par an, et sert à la fabrication de 50 à 55.000 tonnes de produits fabriqués.

La valeur annuelle de ces marchandises fabriquées, ainsi que celle des produits acétiques qui en dépendent intimement, dépasse 15.000.000 de francs.

Comme on le voit, plus qu'aucune autre industrie, celle de la carbonisation du bois en vase clos, utilise comme matières premières les produits du sol, pour les transformer en matières fabriquées dont une partie est destinée à l'exportation, ce qui étend le patrimoine économique de notre pays. Et comme le méthylène entre pour une part assez importante dans l'exportation que font les carbonisateurs de leurs différents produits, on peut dire

Digitized by Google

qu'au cas où la consommation d'alcool dénaturé viendrait à augmenter dans des proportions considérables, la production française de méthylène pourrait facilement faire face aux besoins de la dénaturation.

Fabrication. — Les usines de carbonisation ont apporté continuellement des améliorations à leur fabrication et trouvé de nouveaux procédés d'obtention des différents corps qu'elles fabriquent. Partout la main-d'œuvre a été réduite à son strict minimum grâce à des treuils, grues hydrauliques ou électriques, chemins de fer Decauville desservant les différents bâtiments des usines.

Partout des laboratoires ont été montés avec le plus grand soin, afin de permettre une surveillance très régulière de la fabrication et la recherche de nouveaux produits.

Un fait indique d'une façon très nette, l'importance de l'industrie de la carbonisation, c'est que, dans plusieurs usines où le chauffage à feu nu a été complètement proscrit, on compte dans chacune d'elles, 12 à 20 générateurs représentant une surface de chauffe de 700 à 1.200$^{m^2}$.

Nous allons maintenant passer en revue les plus importants produits dérivés du bois en indiquant les principales améliorations apportées dans leur traitement en vue d'obtenir des produits industriellement purs.

Carbonisation. — Elle s'effectue dans des cornues en tôle de fer ou d'acier d'une contenance de 2 à 10 stères suivant les usines, et disposées soit horizontalement, soit verticalement. Elles communiquent par leur partie supérieure, à l'aide d'un col de cygne, avec un appareil de condensation.

Les principales améliorations qui, petit à petit, ont été apportées à ce premier stade de la fabrication de l'acide pyroligneux, ont porté spécialement sur la mobilité à donner aux cornues, pour permettre un chargement et un déchargement plus faciles, et sur le dispositif des foyers où sont brûlés les gaz permanents qui s'échappent des condenseurs. La température à laquelle sont portées les cornues varie de 800 à 1500°.

En outre, certaines usines pour éviter une perte de vapeurs acides ou méthyliques provenant d'une condensation imparfaite ou d'un entraînement de ces produits par les gaz incondensables, ont appliqué le procédé dû à M. C. Vincent et qui consiste à faire passer les gaz avant leur envoi dans les foyers, dans une colonne renfermant du carbonate de soude.

Sous l'action des vapeurs entraînées, le carbonate se liquéfie en produisant un refroidissement assez élevé qui provoque la condensation des dernières traces d'acide ou de méthylène.

Nous devons ajouter qu'avant de soumettre le bois à la carbonisation, certains industriels lui font subir une dessiccation rapide dans des appareils présentant un dispositif ingénieux mais souvent compliqué.

L'acide pyroligneux brut obtenu est fractionné dans des alambics en cuivre, chauffés à la vapeur, en trois parties distinctes :

Méthylène ; acides acétiques ; goudrons.

Méthylène. — Ce produit qui tout d'abord a été obtenu très impur et ne servait que dans les lampes à souder, a été peu à peu fabriqué dans un état de pureté de plus en plus parfait, jusqu'à ne renfermer que 0,01 à 0,02 % d'acétone, le jour où il a trouvé un emploi, malheureusement très restreint en France, dans la fabrication des couleurs d'aniline et de certains vernis.

On est arrivé d'abord à ce résultat en employant les procédés suivants qui, successivement furent essayés dans les différentes usines :

1° Rectification du méthylène brut au bain-marie, après l'avoir mélangé à du chlorure de calcium et traitement du résidu obtenu par l'eau, qui le décompose et met l'alcool en liberté ;

2° Ethérification de l'alcool par l'acide oxalique, purification de l'éther cristallisé obtenu et décomposition de cet éther par un alcali ;

3° Traitement du méthylène par le chlore qui transforme les acétones en produits chlorés à point d'ébullition élevé, ce qui permet leur élimination par simple fractionnement.

Tous ces procédés donnaient des produits très purs, mais avaient le grave inconvénient de n'être pas praticables en grand, sauf cependant le dernier, et d'être extrêmement coûteux. Ils ont été avantageusement remplacés par l'emploi des grands appareils de rectification (Savalle ou autres) dont sont maintenant pourvues toutes les usines de carbonisation.

Mais un fait ne doit pas être perdu de vue, c'est que l'obtention du méthylène pur ou

Digitized by Google

alcool méthylique, ne peut avoir lieu que concurremment avec une grande production de méthylène impur, n'ayant d'autre emploi que la dénaturation. Si l'on venait donc à supprimer ce dernier produit comme dénaturant, pour une production d'alcool méthylique pur égale à 20 % de la production totale actuelle (en admettant que l'on en ait l'écoule-

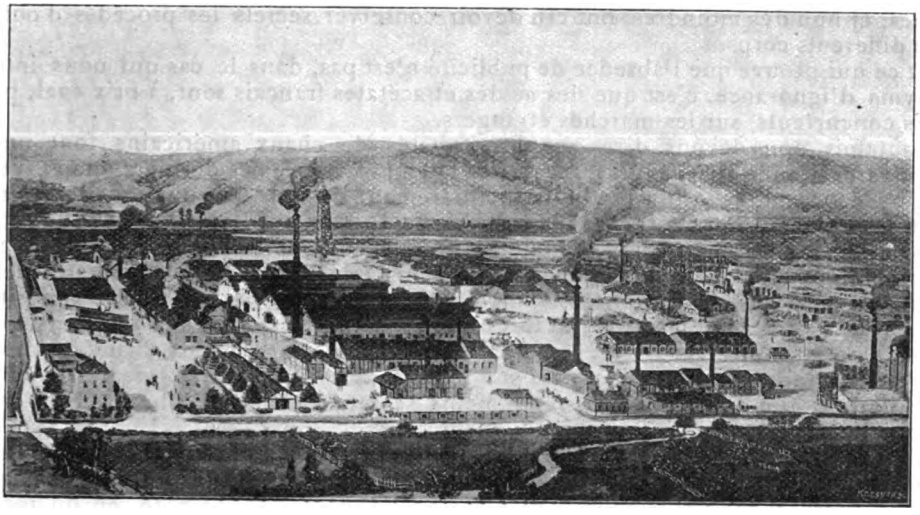


Fig. 2. — Usines de carbonisation de Prémery (Nièvre).

ment, ce qui n'est pas prouvé), il resterait un résidu égal à 80 % dont on n'aurait pas le placement. Il faut également remarquer que le méthylène ne saurait plus être employé pour la fabrication des vernis, étant donnés les prix de vente réduits de l'alcool dénaturé.

Acides acétiques. — Acétates. — Ce n'est pas seulement dans la fabrication du méthylène que l'industrie de la carbonisation a su se maintenir au niveau des progrès

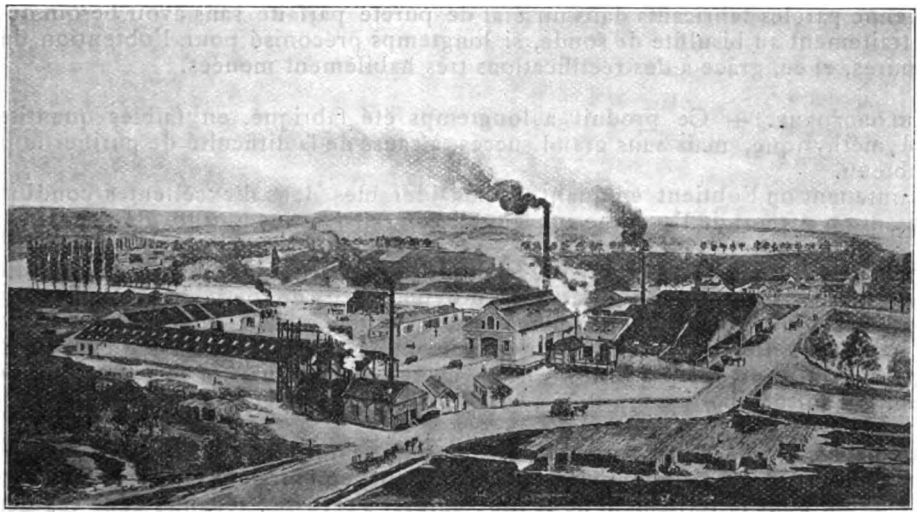


Fig. 3. — Usine de carbonisation de Demeurs (Nièvre).

scientifiques, mais aussi dans celle des acétates et des acides acétiques à la préparation desquels ils peuvent servir.

C'est ainsi que l'honneur revient à une maison française d'avoir obtenu, pour la première fois, les acétates de chaux gris, renfermant de 60 à 65 % d'acide acétique cristallisable et complètement débarrassés des produits empyreumatiques qui les souillaient, de même ce furent, comme nous l'avons dit plus haut, les frères Mollerat qui obtinrent les

Digitized by Google

premiers un acide exempt de goût d'empyreume, en traitant à froid l'acétate de soude en petits cristaux par l'acide sulfurique.

Cependant, un fait peut étonner à première vue, et de là provient sans doute l'accusation de routine portée contre les carbonisateurs, c'est le peu de brevets français pris pour la fabrication des acétates ou acides acétiques, mais cela vient de ce qu'un grand nombre d'usines, et non des moindres, ont cru devoir conserver secrets les procédés d'obtention de ces différents corps.

Et ce qui prouve que l'absence de publicité n'est pas, dans le cas qui nous intéresse, synonyme d'ignorance, c'est que les acides et acétates français sont, à prix égal, préférés à leurs concurrents, sur les marchés étrangers.

Toutefois, nous devons dire que les acétates de chaux américains font une concurrence très grande au produit français ; ce fait a provoqué, ces derniers temps, une perturbation économique qui a rendu particulièrement difficile la situation des usines de carbonisation de notre pays, malgré la supériorité de leur outillage.

Les procédés de préparation, en effet, n'ont pas été modifiés dans leur essence même, et l'on continue à préparer les acides acétiques par la décomposition des acétates de chaux ou de soude par les acides minéraux, de même que les acétates par double décomposition ou par l'action de l'acide acétique sur les oxydes ou les carbonates des différents métaux; mais les améliorations ont porté principalement sur les moyens de chauffage des chaudières à décomposer ou des alambics, sur la puissance des appareils de réfrigération ou de distillation, afin d'atteindre des rendements se rapprochant de plus en plus des rendements théoriques.

C'est ainsi que, à côté des procédés qui leur sont propres et ont été trouvés dans leurs laboratoires, toutes les usines emploient aujourd'hui exclusivement des appareils chauffés à la vapeur, munis d'agitateurs mécaniques et fonctionnant dans le vide, en un mot, présentant tous les perfectionnements modernes.

Rappelons en passant l'emploi considérable des acides acétiques et acétates dans la teinture, l'impression, la fabrication des matières colorantes, de la céruse et le traitement de la vigne.

Acétone. — Ce produit que l'on obtient par distillation sèche de l'acétate de chaux, a tout d'abord été fabriqué en grand en Allemagne, puis bientôt en France; sa fabrication s'est très rapidement développée lors de son emploi pour la fabrication des poudres sans fumée, des chloroforme, iodoforme, etc.

L'acétone employée dans ces différentes préparations doit distiller entre 56 et 58°, et est obtenue par les fabricants dans un état de pureté parfaite sans avoir besoin de passer par le traitement au bisulfite de soude, si longtemps préconisé pour l'obtention des acétones pures, et ce, grâce à des rectifications très habilement menées.

Chloroforme. — Ce produit a longtemps été fabriqué, en faibles quantités, par l'alcool méthylique, mais sans grand succès, à cause de la difficulté de purifier le produit ainsi obtenu.

Maintenant on l'obtient en quantités considérables dans d'excellentes conditions de rendement en partant de l'acétone sur laquelle on fait agir le chlorure de chaux.

Iodoforme. — Ce corps est encore fabriqué par un procédé, dû à un carbonisateur, et qui consiste à verser une solution étendue d'hypochlorite de soude du commerce dans une dissolution d'iodure de potassium dans l'eau, à laquelle a été ajoutée l'acétone.

L'iodoforme prend naissance immédiatement et se précipite au fond du vase où se fait l'opération. Il est recueilli sur un filtre, lavé et séché, puis on le fait cristalliser dans une solution sulfocarbonique saturée à chaud.

Goudrons. — Un grand nombre d'usines de carbonisation utilisent les goudrons comme combustible, mais quelques-unes, cependant, en extraient la créosote et le gaïacol, dont l'emploi, pour le traitement de la tuberculose, s'est assez répandu dans ces dernières années, et en particulier à l'étranger.

Formaldéhyde. — Nous ne citerons que pour mémoire ce dernier corps dont les emplois sont encore si peu répandus en France, que 1 ou 2 % au maximum de la production française de méthylène satisferaient grandement à la consommation de notre pays.

Quant à la consommation mondiale (c'est surtout l'Amérique qui utilise la plus grande quantité de formol pour la conservation des viandes) elle est couverte, en grande partie, par les usines allemandes, et 15 à 20 % de la production française en méthylène seraient plus que suffisants pour répondre à ses besoins.

Digitized by Google

Charbon de bois. — Sa vente aurait considérablement diminué, étant donnée la concurrence que lui fait le gaz de houille, si son prix de plus en plus réduit n'avait rendu son emploi économique pour les ménages ouvriers et pour les usages domestiques à la campagne

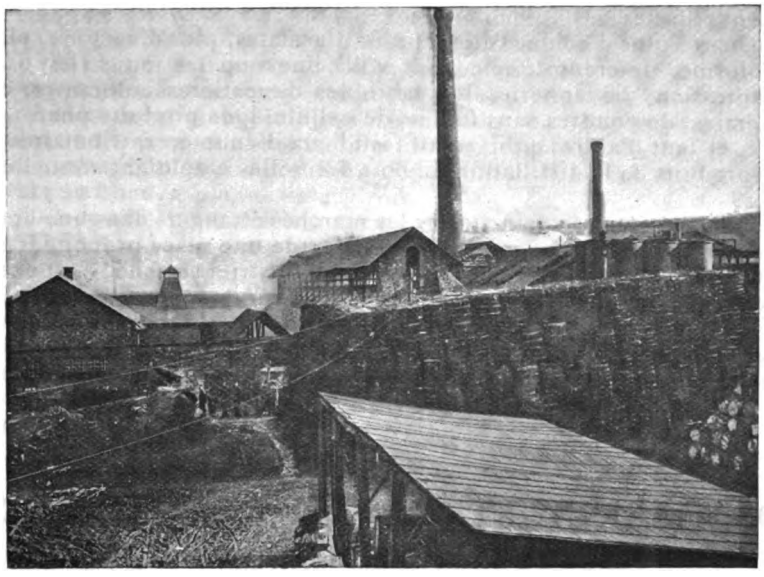


Fig. 4. — Usine de carbonisation de Voutré (Mayenne).

et dans les villes qui ne sont pas encore éclairées au gaz. Nous devons ajouter que le charbon de carbonisation en vase clos a vu son écoulement facilité, grâce à sa qualité de plus en plus parfaite.

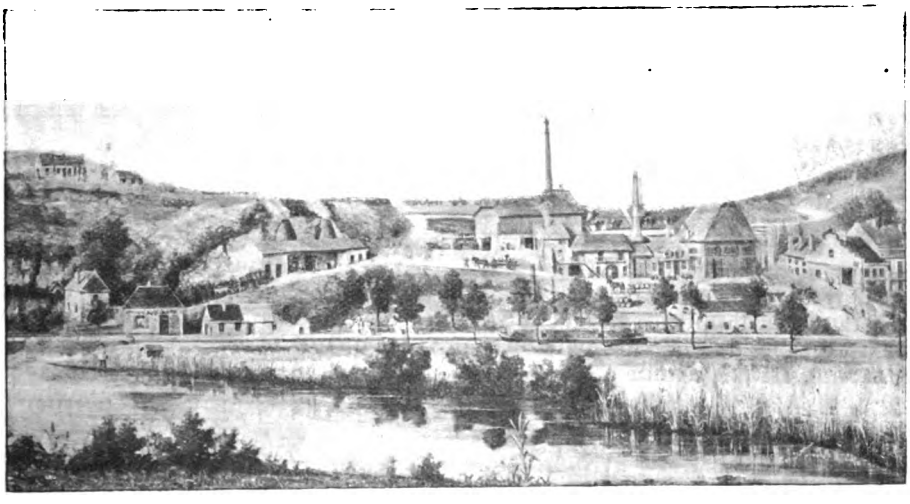


Fig. 5. — Usine de carbonisation du Moulin-Rouge (Jura).

C'est ainsi qu'autrefois on lui préférait de beaucoup le charbon de forêt, et que maintenant c'est l'inverse qui se produit.

Conclusions.

En résumé, nous croyons pouvoir dire sans crainte de démenti, que l'industrie de la carbonisation est, en France, plus complète, plus perfectionnée que dans tout autre pays,

Digitized by Google

et que ce serait agir bien à la légère que de lui porter un coup mortel par la suppression du méthylène comme agent de dénaturation.

Que se passerait-il, en effet, dans ce dernier cas ?

Les usines, n'ayant plus d'écoulement pour leur méthylène, chômeraient, tant leurs recettes seraient réduites.

Conséquences : plus d'acide acétique, plus d'acétates, plus d'acétone, plus de chloroforme, d'iodoforme, de créosote, etc..., et voilà du coup les industries qui, comme la teinture, l'impression, la tannerie, les fabriques de matières colorantes, de céruse, de couleurs minérales, de poudres sans fumée, de celluloïd, de produits pharmaceutiques ou de laboratoire, et tant d'autres qu'il serait fastidieux d'énumérer, tributaires de l'étranger pour tous les produits de la distillation du bois dont elles emploient annuellement plus de 50.000 tonnes.

Voilà la France à nouveau vaincue sur les marchés étrangers dans une branche de l'industrie chimique où, jusqu'à ce jour, elle avait gardé une place prépondérante. C'est un lambeau de son ancien et merveilleux patrimoine industriel arraché, c'est une défaite !

C'est aussi la ruine pour les régions forestières plantées en bois de taillis, pour les 50.000 individus qui y travaillent ! C'est une nouvelle crise économique dont on ne peut prévoir toute la portée !

Puissent les pouvoirs publics y songer et ne pas prendre une décision si fertile en désastreuses conséquences !

Paris, Janvier 1902.

LE DOSAGE INDUSTRIEL DU NITRITE DE SOUDE

PAR M. E. SZTERKHERS

Ingénieur Chimiste.

Le nitrite de soude est employé couramment dans l'industrie des matières colorantes et de la teinture; sa préparation est assez délicate (elle consiste à traiter le nitrate de soude fondu par le plomb, en saumons ou en lames), aussi trouve-t-on ce sel dans le commerce à différents titres. Il est de la première importance pour le teinturier comme pour le fabricant de matières colorantes de déterminer exactement le titre du sel qu'il veut employer.

Pour effectuer ce dosage, on se base, soit sur le pouvoir réducteur du nitrite de soude, soit sur la propriété que possède ce corps de donner naissance avec les sels d'amines aromatiques à un composé spécial ou diazoïque de forme R.Az = Az.X.

1° MÉTHODE FONDÉE SUR LE POUVOIR RÉDUCTEUR DU NITRITE DE SOUDE.

Méthode au permanganate. — C'est la méthode de choix.

Le permanganate de potasse, en solution légèrement sulfurique et diluée, oxyde le nitrite et le transforme en nitrate. La fin de la réaction est indiquée, soit par la coloration rose persistante du liquide, soit au contraire par la décoloration, suivant qu'on opère en présence d'un excès de permanganate ou d'un excès de nitrite.

La réaction est la suivante :

$$5NaAzO^2 + 2KMnO^4 + 3SO^4H^2 = 5NaAzO^3 + 2MnSO^4 + K^2SO^4 + 3H^2O$$

LIQUEURS A PRÉPARER. — *a) Solution de nitrite pur.* — On prend le sel commercial aussi pur que possible, à 98/99 %, et on le fait cristalliser plusieurs fois à 50° B, en essorant chaque fois les cristaux à la trompe et rejetant les eaux mères qui renferment les impuretés (nitrate, chlorure, soude, plomb à l'état soluble, etc.). On sèche les cristaux à douce température (30-40°); on conserve en flacon sec, hermétiquement bouché et à l'abri de la lumière. On fait une solution à 2,5 % au litre.

Certains ouvrages indiquent la purification par l'alcool (le nitrite étant soluble dans l'alcool, le nitrate insoluble), ce procédé est à rejeter, le nitrite est peu soluble dans l'alcool à 90°.

b) Solution de permanganate. — On fait une solution dans l'eau distillée, de 8gr. au litre de permanganate pur.

c) Solution d'acide sulfurique faible. — On prépare une solution d'acide sulfurique pur dilué au 1/5e.

Digitized by Google

Mode opératoire. — On fait une solution à 2,5 °/₀ du nitrite pur à doser. On met cette solution dans une burette graduée en dixièmes de centimètres cubes.

D'autre part, on chauffe un mélange de 50cc. d'acide sulfurique dilué au 1/5e et de 350cc. d'eau distillée, vers 40°.

A l'aide d'une seconde burette, on laisse couler dans le mélange précédent 40cc. de la solution de permanganate à 8gr. au litre. (Il faut avoir soin de prendre le niveau supérieur du liquide; de plus le permanganate s'attache facilement aux parois de la burette, il faut attendre que tout le liquide soit bien écoulé et que le niveau reste constant.)

Dans la solution de permanganate, on laisse couler, en agitant fortement, la solution de nitrite; on va lentement pour les premiers centimètres cubes de façon que la réaction s'amorce, puis goutte à goutte jusqu'à ce qu'une goutte de la solution de nitrite décolore le permanganate au bout de 2 minutes environ.

On note le nombre de centimètres cubes employés de la solution de nitrite. Soit N ce nombre.

Titrage d'un nitrite quelconque. — On fait une solution à 2,5 °/₀ du sel à analyser, et on recommence absolument les mêmes opérations qui ont été exécutées pour le titrage du permanganate. On note le nombre de centimètres cubes employés de la solution du nitrite à titrer. Soit N' ce nombre.

La formule suivante donne le titre pour cent en nitrite du sel analysé:

$$\text{Nitrite pour cent} = \frac{N}{N'} \times 100$$

Remarque. — On peut titrer le permanganate à l'acide oxalique, au fer, etc..., mais nous ferons remarquer qu'il est plus avantageux pour la simplicité des calculs, de faire le titrage au moyen du nitrite pur facile à préparer; et que, de plus, en opérant avec les mêmes concentrations de liqueurs, on a deux résultats absolument comparables.

2° Méthode fondée sur la formation d'un composé diazoïque.

Principe. — Si l'on fait agir à froid le nitrite de soude, en liqueur faiblement acide, sur les sels d'amines aromatiques, on obtient un diazoïque. La fin de la réaction est indiquée par la tache produite par une goutte en excès sur le papier à l'iodure d'amidon.

La réaction est la suivante :

$$R - AzH^2,HX + AzO^2H = 2H^2O + R - Az = Az - X.$$

L'une des méthodes les plus employées est la méthode à l'acide sulfanilique. Dans ce cas, la réaction est :

$$C^6H^4\begin{cases}SO^3Na\\AzH^2\end{cases} + NaAzO^2 + 3HCl = C^6H^4\begin{cases}SO^3H\\Az = Az - Cl\end{cases} + 2NaCl + 2H^2O.$$

Liqueurs a préparer. — *a*) *Solution de nitrite pur à* 10gr. *au litre.*

b) *Solution de sulfanilate de soude.* — L'acide sulfanilique étant peu soluble dans l'eau, on prépare le sulfanilate de soude qui l'est davantage.

Pour cela, on fait une solution de carbonate de soude cristallisé pur (150gr. environ), on neutralise par de l'acide sulfanilique en poudre (200gr. environ) en chauffant au bain-marie. On filtre, et on amène la solution à 1 litre.

c) *Solution d'acide chlorhydrique dilué:* 1 p. HCl pur ; 1 p. Eau distillée.

d) *Glace* (*q. s.*).

e) *Papier indicateur à l'iodure d'amidon.* — Il faut se procurer du papier d'impression exempt de chlore. On délaie 3gr. de fécule dans 250cc. d'eau, on chauffe à l'ébullition, on ajoute 1gr. KI, 1gr. CO^3Na^2, on étend le tout à 1l. On imprègne des bandelettes de papier de cette solution; on fait sécher à douce température (30°).

Mode opératoire. — On prend exactement: 10cc. de sulfanilate de soude; 10cc. d'acide chlorhydrique 1 : 1 ; Glace (q. s.).

On laisse couler dans ce mélange, à l'aide d'une burette, la solution de nitrite pur (10gr. au litre) goutte à goutte, en agitant. L'acide sulfanilique qui s'était précipité lors de l'addition de l'acide chlorhydrique se redissout à mesure qu'on ajoute le nitrite. Lorsque la solution est limpide, on commence à prendre des tâtes qu'on porte sur le papier indicateur. On s'arrête dès qu'on a une *tache noire immédiate.* On note le nombre de centimètres cubes employés de la solution de nitrite. Soit N ce nombre.

Digitized by Google

Titrage d'un nitrite quelconque. — On répète ce mode opératoire sur la solution à 10gr. au litre du nitrite à titrer. Soit N' le nombre de centimètres cubes employés.

La formule suivante donne immédiatement le titre pour cent en nitrite du sel analysé :

$$\text{Nitrite pour cent} = \frac{N}{N'} \times 100.$$

Remarque. — Cette méthode, quand on la possède bien, est exacte et très sensible; le papier indicateur permettant de reconnaître la présence de 1 centimillionième d'acide azoteux dans une solution. Mais c'est une méthode très délicate qui est susceptible de nombreuses causes d'erreur.

Il faut toujours opérer en présence d'un excès d'acide qui aide la diazotation et rend le diazoïque beaucoup plus stable.

Comparaison des deux méthodes.

La méthode au permanganate est plus simple et plus expéditive.

Dans la méthode des diazoïques, il faut prendre des tâtes successives de liquide; on a donc l'erreur systématique commune à toutes les méthodes à tâtes de liquide, car il faut une *certaine quantité de réactif en excès* pour avoir une tache d'une *certaine intensité* sur le papier indicateur, et il faut avoir une grande habitude pour juger si cet excès est bien le même à chaque opération.

Pour avoir le droit de négliger cette erreur, il faut que la liqueur type de nitrite servant à titrer l'acide sulfanilique *ait la même dilution* que les solutions de nitrite à doser, de façon qu'une goutte en excès donne dans l'un et l'autre cas *la même indication* sur le papier ioduroamidonné. D'ailleurs, en opérant ainsi, on simplifie beaucoup les calculs.

Nous adopterons donc la méthode au permanganate, c'est la plus exacte et la plus simple, qualités également précieuses dans un dosage industriel.

Paris, Janvier 1902.

ÉTUDE SUR LE POUVOIR RÉDUCTEUR DU CARBURE DE CALCIUM[1]

Par Fr. v. KÜGELGEN

Avec additions et notes par E. CAMPAGNE

Zinc.

J'ai exécuté d'autres essais de préparation d'alliages de zinc en remplaçant l'oxyde de zinc par un oxyde plus facilement réductible.

Zinc et cuivre. — Pour avoir une idée de l'intensité de la réaction, j'ai d'abord exécuté un essai sans chauffer, en procédant comme il a été indiqué plus haut. Le mélange se composait de :

Chlorure de zinc	20gr.
Oxyde de cuivre	46 ,68
Carbure	10 ,68

La réaction est provoquée par la flamme d'une allumette et elle s'étend à toute la masse avec dégagement de lumière. Mais le résidu n'est pas tout à fait fondu et il reste beaucoup de carbone qui n'a pu brûler. Le métal réduit est disséminé dans la masse, partie sous forme de globules de couleur jaune, partie sous forme pulvérulente. Il ressort de cet essai qu'il est nécessaire de chauffer pour obtenir une réduction complète. La réaction est sensiblement moins active que la réduction simultanée du chlorure et de l'oxyde de cuivre. Par suite, j'ai fait des essais sur de petites quantités et en chauffant. J'ai employé :

Chlorure de zinc	5gr.
Oxyde de cuivre	11 ,67
Carbure	2 ,67

1. Pour la première partie de cet article, voyez *R. G. C.*, 1901, 4, 638, 690.

Digitized by Google

Le creuset est chauffé graduellement au fourneau à vent : la réaction s'accomplit au rouge. On ajoute alors du chlorure de calcium et fond quelque temps la masse au rouge clair.

Tandis qu'en employant un mélange de chlorure de cuivre et d'oxyde de zinc la réaction était très incomplète pour ce dernier, elle est assez complète avec le mélange de chlorure de zinc et d'oxyde de cuivre, et le chlorure de zinc est réduit en assez grande proportion. Le chlorure de zinc seul est facilement réduit par le carbure et la réaction paraît être plus facile à amorcer que lors de la réduction de l'oxyde de cuivre. Par suite, lors de la réduction du mélange de chlorure de zinc et d'oxyde de cuivre, le zinc est réduit en premier lieu et le carbure mis en liberté parvient d'autant plus facilement à brûler que l'oxyde de cuivre est un oxyde facile à réduire par le carbone. D'autre part, la différence des vitesses de réaction de la réduction du chlorure de zinc par le calcium et de l'oxyde de zinc par le carbone est moindre que celle qui existe entre les vitesses de la réduction du chlorure de cuivre et de l'oxyde de zinc ; dans le cas du mélange de chlorure de cuivre et d'oxyde de zinc, les deux réductions peuvent mieux s'accomplir simultanément. Pendant la réaction principale (c'est-à-dire la décomposition du carbure) la plus grande partie du carbone est détruite, comme cela arrive dans le cas du chlorure de cuivre et de l'oxyde de cuivre. Il s'effectue cependant une action secondaire que l'on constate lorsque l'on fond la masse sous le chlorure de calcium ; par suite de l'action réductrice du carbone séparé, il se dégage des bulles de gaz carbonique. Cette action secondaire est plus nette et plus prolongée que celle que l'on observe avec le chlorure de cuivre et l'oxyde du même métal.

Le régule pèse 9gr.,2. Son analyse fournit les chiffres suivants :

Cu	85,81 %
Zn	13,47
Ca	0,035

L'alliage est doux, de couleur jaune foncé ; il se conserve bien à l'air. Pour juger du rendement, il faut tenir compte de la grande hygroscopicité du chlorure de zinc qui entraîne une perte importante de carbure par décomposition ; d'autre part le zinc peut s'être réoxydé et la volatilité du chlorure de zinc est à considérer.

Zinc, cuivre et nickel. — J'ai essayé de préparer du maillechort par réduction directe, en remplaçant une partie de l'oxyde de cuivre par de l'oxyde de nickel. J'ai pris :

Chlorure de zinc	5gr.
Oxyde de cuivre	8
Oxyde de nickel	2
Carbure	3

La réduction est facile en procédant comme il a été indiqué au sujet des chlorures de zinc et de cuivre seuls. Le régule pèse 8gr.,5 ; la scorie contient encore des globules métalliques.

Le métal est blanc d'argent avec une pointe de jaune. En augmentant la quantité d'oxyde de nickel, on obtient un alliage d'un très beau blanc.

Mercure.

Oxyde de mercure. — Si l'on introduit dans un petit tube à essai un mélange de 2gr. d'oxyde de mercure et 0gr.,134 de carbure et que l'on chauffe le tout au moyen d'un bec Bunsen, on ne remarque aucune réaction caractéristique. Il se dépose sur le tube un enduit miroitant de mercure métallique, mais ce phénomène peut être simplement produit par l'action de la chaleur sur l'oxyde seul.

Si l'on double la proportion de carbure, on voit nettement la réaction commencer par échauffement local et même se propager avec faible dégagement de chaleur; mais elle cesse rapidement en raison du refroidissement amené par le contact de l'air extérieur.

Chlorure mercureux. — On chauffe dans un tube à essai 2gr. de calomel avec 0gr.,3 de carbure. La réaction commence en chauffant doucement et elle s'étend à toute la masse qu'elle porte à l'incandescence. Mais le dégagement de chaleur est si faible qu'une grande partie du mercure réduit reste dans la scorie, tandis que l'autre se dépose sur le tube sous forme d'un anneau miroitant.

En opérant sur un mélange d'oxyde et de chlorure de mercure, tel qu'il y ait plus d'oxyde qu'il n'est nécessaire pour transformer tout le carbone en anhydride carbonique, la réaction provoquée en un endroit ne se propage pas. Il faut prendre une plus forte proportion de carbure.

Digitized by Google

ÉTAIN.

Oxyde d'étain. — L'oxyde employé dans ces essais contient 77,06°/₀ Sn. La réduction est difficile et elle est encore incomplète au rouge sombre; on ne remarque aucun dégagement de chaleur, mais une incandescence tranquille.

Pour déterminer le rendement, on a pris 10gr. d'oxyde d'étain et 1gr.,97 de carbure; le mélange a été chauffé au rouge clair pendant une heure dans le fourneau à vent. A ce moment, on a ajouté du chlorure de calcium et maintenu un moment en fusion, dans le but de réunir le métal en un régule. Ce régule pèse 5gr.,5, la scorie contient encore des globules métalliques. Le faible rendement obtenu s'explique par le fait que l'oxyde d'étain est difficile à réduire par le carbone.

Il s'est séparé beaucoup de carbone qui n'a pu arriver à agir en même temps que le calcium, et une haute température est nécessaire pour qu'il réduise l'oxyde. La réaction est si lente qu'une partie du carbone et même du carbure brûlent aux dépens de l'air contenu dans le creuset; cette combustion est beaucoup plus importante que dans le cas où l'on opère sur l'oxyde de cuivre. Si l'on ajoute du chlorure de calcium au commencement de la réduction on constate un dégagement de gaz qui dure 20m.; après 30m., il ne se manifeste plus aucune réaction. A la surface de la couche bien fondue de chlorure de calcium, le carbone vient surnager en grande quantité; n'ayant pu brûler aux dépens de l'oxyde d'étain, il vient brûler au contact de l'air. En conséquence, le rendement est très faible. Le régule obtenu renferme 0,041 °/₀ Ca.

J'ai fait un nouvel essai en n'introduisant le chlorure de calcium qu'à la fin de la réduction. Le métal ainsi préparé contenait 0,031 °/₀ Ca.

Chlorure stanneux. — 20gr. de chlorure d'étain ($SnCl^2$) sont mélangés avec 7gr.,82 de carbure et placés dans un creuset couché dans le sable. La réaction est provoquée par la flamme d'une allumette; elle se propage à toute la masse avec une grande rapidité et avec dégagement de lumière.

Le creuset froid est cassé; il ne contient aucun globule d'étain métallique, le métal réduit est disséminé dans la scorie sous forme pulvérulente. Un nouvel essai est exécuté en chauffant le creuset; seule une petite fraction de l'étain réduit put être réunie en un régule.

Chlorure et oxyde d'étain. — On prend le mélange suivant :

Chlorure stanneux	5gr.
Oxyde d'étain	7 ,25
Carbure	2 ,5

Le mélange est introduit dans un creuset chauffé au rouge clair. La réaction se manifeste aussitôt par une vive incandescence sans projections, mais la masse ne fond pas.

Du carbure mis en liberté par la réduction du chlorure, une partie seulement agit en même temps que le calcium et brûle aux dépens de l'oxyde; l'autre partie agit lentement sur l'oxyde encore non réduit. Au bout de 30m. le contenu du creuset a beaucoup diminué de volume; il est encore fondu un moment sous une couche de chlorure de calcium puis le creuset est sorti du fourneau. Le régule pèse 7gr.,5; il contient 0,034 °/₀ Ca.

J'ai encore exécuté des essais avec du chlorure d'étain et de l'oxyde de cuivre. La réaction est beaucoup plus facile et plus commode qu'avec le chlorure de cuivre et l'oxyde d'étain. Le motif de ce fait a été indiqué à propos de la réduction du chlorure de zinc et de l'oxyde de cuivre.

Les deux phases indiquées pour la réduction coïncident mieux dans le cas du chlorure d'étain et de l'oxyde de cuivre que dans celui du chlorure de cuivre et de l'oxyde d'étain.

J'ai donc fait un essai sans chauffer pour lequel j'ai pris :

Chlorure stanneux	20gr.
Oxyde de cuivre	35 ,40
Carbure	7 ,84

La flamme d'une allumette suffit à amener la réaction qui est très violente. Cependant on n'obtient pas de régule, et l'alliage est disséminé dans la scorie, une partie seulement étant sous forme de globules. Bien que l'action du carbone semble avoir été plus complète que dans l'essai correspondant effectué avec du chlorure de zinc et de l'oxyde de cuivre, la quantité de carbone est trop considérable pour pouvoir rassembler l'alliage en un régule.

Le mélange de :

Chlorure stanneux	5gr.
Oxyde de cuivre	8 ,35
Carbure	1 ,96

Digitized by Google

est chauffé peu à peu dans le fourneau à vent jusqu'à réaction. On ajoute à ce moment du chlorure de calcium et laisse un moment à la température du rouge clair pour compléter l'action du carbone et rassembler l'alliage obtenu.

Le régule contient 21,60 % Sn et 0,05 % Ca. Ces chiffres montrent que la proportion d'étain dans l'alliage est inférieure à celle qui existait dans le mélange employé, ce qui démontre qu'une partie du chlorure stanneux a été volatilisée avant toute réaction ou qu'une partie du calcium du carbure s'est oxydée aux dépens de l'oxyde et que par suite tout le chlorure d'étain n'a pu être réduit.

Arsenic.

Je n'ai examiné que la réduction de l'acide arsénieux.

Lorsqu'on chauffe au bec Bunsen, dans un tube à essai, un mélange à parties égales de carbure et d'acide arsénieux, l'arsenic est mis en liberté et se dépose sur le tube sous forme d'enduit miroitant. La réaction provoquée en un point ne se propage pas d'elle-même à toute la masse et la température du rouge semble être nécessaire pour la réduction.

Bismuth.

Oxyde de bismuth. — La réduction de l'oxyde de bismuth par le carbure est très facile à effectuer. Si l'on chauffe au four à vent 10gr. d'oxyde de bismuth et 0gr.,93 de carbure, la réaction survient avant le rouge ; elle a lieu instantanément avec dégagement de lumière, mais elle est moins violente que dans le cas de l'oxyde de cuivre. La réduction s'effectue même sans chauffer extérieurement. On a mélangé 40gr. d'oxyde de bismuth avec 3gr.,72 de carbure ; la masse a été introduite dans un creuset placé dans le sable. La réaction n'a put être provoquée ni par la flamme d'une allumette ni par celle d'un brûleur Bunsen. Pour la déterminer, on place à la surface une petite quantité d'un mélange de chlorure de plomb et de carbure que l'on enflamme. De ce noyau, la réaction se propage à la masse, mais elle n'atteint pas tout à fait le fond du creuset. On a obtenu par ce moyen un régule de 20gr. et un grand nombre de globules métalliques plus ou moins gros. Ces globules ont été séparés de la scorie par lévigation et pesés ; ils représentent 10gr. de métal. En outre de la chaux formée, il s'est séparé du carbone. Tandis qu'avec l'oxyde de cuivre la réaction ne se propage, sans chauffage extérieur, qu'avec un excès important de carbure, elle se propage avec l'oxyde de bismuth pour une proportion de réducteur correspondant à la formule :

$$5Bi^2O^3 + 3CaC^2 = 10Bi + 3CaO + 6CO^2$$

Bien que la réduction de l'oxyde de cuivre paraisse être plus intense et plus violente que celle de l'oxyde de bismuth, cette dernière est plus facile à effectuer. Ce fait doit être attribué d'une part à ce que le mélange est plus facile à allumer dans le cas de l'oxyde de bismuth, d'autre part à ce que le bismuth fond beaucoup plus aisément que le cuivre [1].

Pour déterminer le rendement de l'opération, on a effectué un essai en déterminant la réaction par chauffage. On n'a pas ajouté de chlorure de calcium car dans ce cas le rendement baisse d'une manière remarquable ; cette circonstance doit probablement être attribuée à la formation d'un oxychlorure. En employant 10gr. d'oxyde de bismuth et 0gr.,93 de carbure, on a obtenu un régule pesant 7gr.,5 ; 7gr.,2788 de ce métal ont été dissous dans l'acide azotique, on a séparé le bismuth par évaporations répétées et précipité le calcium dans la solution alcaline au moyen de l'oxalate d'ammoniaque. La liqueur ne fait que se troubler légèrement.

Oxychlorure de bismuth. — On a choisi l'oxychlorure parce qu'il s'obtient facilement anhydre. D'après la formule :

$$2BiOCl + CaC^2 = 2Bi + CaCl^2 + CO^2 + C$$

on a mélangé 1gr.,40 de carbure avec 10gr. d'oxychlorure et effectué la réduction sans chauffer comme il a déjà été indiqué. La réaction peut être déterminée par la chaleur d'une allumette et elle est très violente. Elle est plus faible que lors de la réduction du chlorure de cuivre, mais plus énergique que dans le cas du chlorure de plomb. Au fond du creuset on trouve un régule pesant 3gr.,7, le reste du métal réduit est disséminé dans la scorie sous forme de globules.

Le même essai a été fait en chauffant afin de rassembler le métal réduit en un régule ; celui-ci pèse 6gr.,5. On en prélève 6gr.,3399 qui ne fournissent qu'un léger trouble par l'oxalate d'ammonium.

1. Le bismuth fond à 265° et le cuivre à 1050°.

Digitized by Google

Oxychlorure de bismuth et oxyde de bismuth. — On a pris un mélange de :

Oxychlorure de bismuth	20gr.
Oxyde de bismuth	10 ,636
Carbure	2 ,80

Ce mélange correspond à la réaction :

$$6BiOCl + 2Bi^2O^3 + 3CaC^2 = 3CaCl^2 + 6CO^2 + 10Bi.$$

L'essai a été exécuté sans chauffer; la flamme d'une allumette ne suffit pas à déterminer la réaction, celle d'un Bunsen est nécessaire. La réduction se propage avec vivacité, mais elle n'atteint pas la masse située au fond du creuset, sans doute à cause du fort refroidissement. La scorie est bien fondue mais pas aussi fluide que dans les essais semblables exécutés pour le cuivre ; la réaction est vive, mais beaucoup moins cependant qu'avec le chlorure et l'oxyde de cuivre. Une petite partie du mélange a été projetée hors du creuset. Cet essai a fourni un régule de 12gr.,5, le reste du métal réduit étant disséminé dans la scorie.

Un essai identique a été exécuté avec 10gr. d'oxychlorure et des quantités d'oxyde et de carbure correspondant à la formule de réaction ; on a chauffé au rouge sombre pour réunir le métal. Le régule pesait 11gr. et contenait 0,032 % Ca.

Chrome.

Oxyde de chrome. — Lorsque l'on chauffe au four à vent un mélange de sesquioxyde de chrome et de carbure en excès, à la température du rouge clair, il s'effectue une réaction, mais elle est très lente. Le chrome réduit est obtenu sous forme d'une poudre cristalline grise mélangée à la chaux et au carbone non brûlé. Mais le rendement est très faible; à cause de la lenteur de la réaction, une forte proportion de carbure est brûlée par l'air contenu dans le creuset. On a fait un essai en ajoutant de l'oxyde de plomb qui, réduit en même temps, peut donner un alliage. On a effectivement obtenu un alliage de chrome et de plomb très cassant ; le plomb a été séparé par dissolution dans l'acide azotique et il est resté du chrome sous forme de poudre cristalline.

Chlorure chromique. — On a mélangé 10gr. de sesquichlorure de chrome sublimé avec 6gr.,8 de carbure ; le tout a été introduit dans un creuset placé dans le sable. La masse s'enflamme facilement par la flamme d'une allumette ; la réduction s'effectue avec une assez vive incandescence, mais sans dégagement de lumière. Le métal réduit est répandu dans la scorie sous forme de poudre cristalline ; il est très riche en carbone.

L'essai a été repris en chauffant au fourneau à vent mais je n'ai pu obtenir de globules métalliques, ce qui concorde avec les indications de Neumann.

Enfin 5gr. de chlorure chromique, 10gr. d'oxyde de plomb et 6gr.,8 de carbure ont été portés au rouge vif dans le fourneau à vent. On a obtenu un régule de plomb et de chrome cassant. Après traitement par l'acide azotique, le chrome reste à l'état pulvérulent. Malgré la haute température à laquelle on a opéré, le métal n'est pas bien rassemblé.

Molybdène.

On a mélangé 20gr. d'acide molybdique avec 16gr. de carbure ; le tout a été chauffé au rouge clair dans le fourneau à vent pendant 3/4 d'heure. La réduction s'effectue, mais le métal ne fond pas, il est disséminé dans la masse sous la forme d'une poudre grise.

Tungstène.

Comme pour le molybdène, on a chauffé 20gr. d'acide tungstique avec 10gr. de carbure à la température du rouge clair. Il s'effectue une réduction mais le métal réduit est pulvérulent ; une partie a subi un commencement d'agglomération.

J'ai fait plusieurs essais de réduction d'un mélange d'acide tungstique et de chlorure de plomb ; la réaction était effectuée au rouge clair et à ce moment on chauffait à la plus haute température que peut donner le fourneau à vent. J'ai obtenu ainsi un alliage de plomb et de tungstène sous forme de grains et de poudre ; mais je n'ai pu arriver à obtenir un régule. Il est vraisemblable que le point de fusion de l'alliage ne peut être atteint au fourneau à vent.

Manganèse.

Oxyde de manganèse. — 5gr. d'oxyde salin Mn^3O^4 ont été chauffés avec 1gr.,37 de carbure au rouge sombre sans que la réduction s'opère ; elle ne s'effectue que lorsque la température a atteint le rouge clair. Elle est encore très incomplète et il est probable qu'une grande partie du manganèse s'est réoxydée. Le métal obtenu est pulvérulent et

Digitized by Google

contient du carbone[1]. Un autre essai exécuté en prenant du fluorure de calcium comme fondant, à une température voisine du blanc, n'a pas donné de régule.

Chlorure de manganèse. — On a d'abord mélangé 10gr. de chlorure de manganèse avec du carbure dans un creuset placé dans le sable et cherché à effectuer la réduction sans chauffer. Une allumette ne suffit pas à déterminer la réaction, la flamme d'un Bunsen est nécessaire. La réaction s'étend à toute la masse mais lentement ; le métal réduit est pulvérulent et contient du carbone. La chaleur dégagée a été tout à fait insuffisante pour le fondre.

On a opéré ensuite sur 5gr. de chlorure de manganèse et 2gr.,89 de carbure; le mélange a été chauffé graduellement au fourneau à vent jusqu'à réaction. A ce moment on a ajouté du chlorure de calcium et chauffé au blanc. Même avec ces précautions, on n'a pas obtenu de régule de manganèse, mais la scorie contenait de très petits globules de métal, blancs et contenant du carbone. Le rendement était très faible ; une grande partie du métal a dû se réoxyder.

On obtient un résultat analogue en soumettant à la réduction un mélange d'oxyde et de chlorure : le métal est disséminé dans la scorie et contient du carbone. Une grande partie du carbone reste inactive. Par contre, la réduction d'un mélange de chlorure de manganèse et d'oxyde de cuivre se réalise facilement et fournit un bronze de manganèse. On a pris le mélange suivant :

Chlorure de manganèse	10gr.
Oxyde de cuivre	12 ,1
Carbure	5 ,78

Chauffé au four à vent, ce mélange a fourni une réaction très violente; il semble qu'une proportion non négligeable du calcium se soit oxydée aux dépens de l'oxygène de l'oxyde. Après addition de chlorure de calcium, on porte la masse au rouge clair. La scorie est peu fusible en raison du carbone séparé ; cependant la plus grande partie de l'alliage se réunit en un régule pesant 7gr.,9. Cet alliage, très dur, se laisse cependant marteler à froid ce qui démontre sa malléabilité. Il est de couleur blanche avec une légère pointe de rouge. La composition est la suivante :

Mn	10,71 %
Cu	89,36
Ca	0,04

L'alliage n'est pas influencé par le contact de l'air. Sa faible teneur en manganèse doit être, en première ligne, attribuée à la réoxydation du manganèse réduit mais on doit aussi tenir compte de la remarque faite plus haut. Pour que, dans la réduction simultanée d'un mélange de chlorure et d'oxyde, le calcium exerce de préférence son action réductrice sur le chlorure, il est nécessaire que le chlorure soit considérablement plus facile à réduire que l'oxyde. Plus la différence de réductibilité du chlorure et de l'oxyde est faible et plus le calcium du carbure tend à contribuer à la réduction de l'oxyde, par suite plus bas doivent tomber les rendements lorsque l'on n'emploie que la proportion de carbure calculée en supposant que le calcium réduit uniquement le chlorure et le carbone l'oxyde.

Le chlorure de manganèse ne paraît pas être beaucoup plus facile à réduire que l'oxyde de cuivre; par suite le calcium du carbone réduit parallèlement le chlorure de manganèse et l'oxyde de cuivre et la quantité de carbure employée a donc pu être insuffisante. Si l'on augmente la quantité de carbure, la réduction du manganèse devient effectivement plus complète que dans l'essai précédent. Il est certainement beaucoup plus facile de préparer un bronze de manganèse en partant de chlorure de manganèse et d'oxyde de cuivre qu'en prenant du chlorure de cuivre et de l'oxyde de manganèse.

J'ai encore cherché à préparer un maillechort dans lequel le nickel serait remplacé par le manganèse. J'ai employé pour cela un mélange de chlorure de manganèse, d'oxyde de manganèse, de chlorure de zinc et d'oxyde de cuivre. J'ai ainsi obtenu un alliage blanc mais présentant une légère teinte jaune. Mais il était visible qu'il y avait eu réoxydation d'une grande partie du manganèse, ou que la quantité de carbure était insuffisante.

Fer.

Oxyde de fer (Fe^2O^3). — Lorsque l'on chauffe dans le fourneau à vent, au rouge naissant, 10gr. de sesquioxyde de fer et 2gr.,72 de carbure, on ne constate aucune réaction sensible, mais la réduction s'est cependant effectuée. Au bout de 30 minutes, le creuset est

1. M. L.-M. Bullier a déjà indiqué dans ses brevets allemands et français (voyez *R. G. C.*, 1901, 4, 690) la formation des carbures et a fait remarquer que les métaux susceptibles de donner naissance à des carbures fournissent ces derniers composés, quand on chauffe leurs sels halogènes avec le carbure de calcium. Il signale même dans ses brevets la formation du carbure de manganèse par l'action du carbure de calcium sur le chlorure de manganèse.

Digitized by Google

retiré du foyer et de la masse refroidie, on peut séparer du fer pulvérulent au moyen de l'aimant, mais le rendement est faible. A la température du rouge clair, le même essai donne une réduction plus complète ; le fer obtenu contient du carbone. On a fait un essai en recouvrant la masse d'une couche de fluorure de calcium et portant à la température du blanc, mais on n'a pu obtenir de régule. Le métal réduit était en partie réoxydé, en partie sous forme de petits globules.

Chlorure ferrique. — On a mélangé 10gr. de chlorure ferrique sublimé avec 6gr.,71 de carbure ; le tout a été introduit dans un creuset placé dans le sable. La réaction est provoquée au moyen d'une allumette ; elle se propage à toute la masse très rapidement et avec dégagement de lumière. Elle paraît être plus intense que lors de la réduction des chlorures d'étain et de zinc, mais moins intense qu'avec le chlorure de plomb. La masse contient le fer à l'état pulvérulent ; en aucun point il n'est fondu et renferme du carbone.

Le même essai a été répété avec 5gr. de chlorure ferrique et 3gr.,36 de carbure en provoquant la réaction par chauffage et la terminant, après addition de chlorure de calcium, à la plus haute température que l'on puisse atteindre dans le fourneau à vent. On obtient ainsi un petit régule qui pèse 0gr.,37 ; le reste du fer est disséminé dans la scorie sous forme de petits globules.

Nickel.

Protoxyde de nickel (*NiO*). — La réaction se manifeste déjà au rouge sombre, mais elle n'est pas assez intense pour que le métal fonde ; elle ne se manifeste que par une faible incandescence de la masse. Pour réunir le métal réduit, il est nécessaire de chauffer à la température du blanc. Si l'on ajoute du chlorure de calcium comme fondant, le creuset est fortement attaqué et se casse très fréquemment ; par suite de cette circonstance, les essais ont dû être exécutés à plusieurs reprises. En prenant 10gr. de protoxyde de nickel et 1gr.,94 de carbure, on a obtenu un régule pesant 7gr.,3. Le métal ne renferme pas de calcium.

Chlorure de nickel. — La réaction peut être provoquée par la flamme d'un Bunsen ; elle se propage à toute la masse sans trop grande vivacité. On chauffe jusqu'à réaction dans le fourneau à vent, 5gr. de chlorure de nickel et 2gr.,8 de carbure ; on ajoute alors du chlorure de calcium et porte au blanc. J'ai éprouvé ici les mêmes difficultés que ci-dessus : le creuset ne supporte généralement pas la fusion. Le régule pèse 1gr.,65 et ne contient pas de calcium ; la scorie renferme encore des globules.

Protoxyde et chlorure de nickel. — On mélange :

Chlorure de nickel	5gr.
Protoxyde de nickel	11 ,5
Carbure	2 ,8

Le tout est chauffé au fourneau à vent jusqu'à réaction puis, sans ajouter de chlorure de calcium, au blanc. Le régule obtenu pèse 9gr.,5 et ne contient pas de calcium.

Métaux alcalins et alcalino-terreux.

Potassium et sodium. — En ce qui concerne la réduction des hydroxydes (NaOH et KOH), les essais que j'ai faits me permettent de confirmer en partie les indications que fournit Wolfram[1] dans la description qui accompagne son brevet pour la préparation du potassium et du sodium au moyen du carbure de calcium. La réduction s'effectue déjà à assez basse température. Wolfram indique qu'il se forme, en outre de la chaux et du métal léger, des produits volatils : hydrogène et oxyde de carbone. On s'explique facilement la formation de ce dernier gaz dans le cas où il y a de l'eau en présence. Le résidu obtenu dans cette réduction se compose principalement de carbonate de chaux. La présence de ce carbonate doit être attribuée d'une part à ce que le carbure est transformé en carbonate de calcium au contact de l'oxygène de l'air contenu dans le creuset, d'autre part à ce qu'il se forme très probablement de l'anhydride carbonique à côté de l'oxyde de carbone ; ce gaz se dégage en traversant la masse fondue et forme le carbonate.

Les chlorures sont aussi décomposés par le carbure. Si l'on fond du chlorure de sodium et que l'on y projette des fragments de carbure de calcium, la réduction s'effectue et l'on voit, de temps à autre, le métal réduit monter à la surface et y brûler au contact de l'air. Mais la réaction paraît être assez lente. Après refroidissement, le contenu a été lessivé et dans la solution on a déterminé le calcium, le sodium, le chlore et l'alcalinité. Les résultats de ces dosages ne permettent pas de calculer directement le rendement, mais ils

1 *E. P.*, 18.604, A. D., 1898, accordé le 15 juillet 1898 (*D. R. P.*, 101.374 du 23 mars 1898; *B. F.*, 280 990. — 30 août 1898 : 6 décembre 1898).

Digitized by Google

démontrent clairement qu'il y a eu réduction. En effet, la quantité de chlore trouvée est beaucoup plus grande que celle qui correspond au sodium présent.

L'excès de chlore ne peut être combiné qu'au calcium dans la solution, et ce chlorure de calcium ne peut provenir que de la réduction du chlorure de sodium. Le rendement est faible et il semble que la réduction tende vers un état d'équilibre et s'arrête dès qu'il est atteint.

J'ai exécuté un essai en ajoutant du plomb dans le but de recueillir le sodium sous la forme d'un alliage avec ce métal. J'ai dû prendre un excès de chlorure de sodium, car si l'on prend les proportions correspondant à $2NaCl + CaC^2$, le mélange est très difficile à fondre et il est impossible de rassembler le plomb. J'ai opéré avec le mélange suivant :

Chlorure de sodium	100gr.
Plomb	30
Carbure de calcium	31

La température était celle du rouge sombre; j'ai obtenu un régule pesant 28gr.. De plus des globules métalliques étaient disséminés dans la masse. L'alliage du régule est cassant; il décompose l'eau faiblement à la température ordinaire, vivement à chaud. L'analyse démontre qu'il contient 3,44 % de sodium et des traces de calcium; il s'oxyde rapidement au contact de l'air.

A la température à laquelle j'ai opéré, il doit y avoir beaucoup de sodium volatilisé et, de plus, une partie doit s'être réoxydée au contact de l'air contenu dans le creuset.

Magnésium. — La magnésie n'est pas décomposée aux températures que l'on peut atteindre dans le fourneau à vent.

Cependant, le carbure agit sur le chlorure de magnésium. Un mélange de chlorure de magnésium [1] et de carbure a été chauffé au rouge faible dans le fourneau à vent. La masse refroidie, traitée par l'eau, a fourni une solution qui ne renferme que du calcium et du chlore et ne contient plus de magnésium. Il s'est formé du chlorure de calcium et il y a dû avoir réduction, mais le rendement est très faible. Une partie du chlorure de magnésium s'est décomposée, sans doute par suite de la haute température à laquelle la masse a été portée longtemps. Ceci expliquerait que l'on n'ait plus trouvé trace de magnésium dans la solution et une petite quantité seulement de chlorure de calcium [2].

Métaux terreux.

Aluminium, — Bien que la réduction soit très incomplète, l'alumine est visiblement décomposée par le carbure, On doit prendre un grand excès de carbure, car la réduction par le calcium est seule possible. On obtient ainsi l'aluminium sous forme d'une poudre grise, mélangée à du carbone. Je n'ai pu parvenir à obtenir un régule.

Avec le chlorure, j'ai d'abord fait un essai sans chauffer le creuset extérieurement. J'ai mélangé 10gr. de chlorure d'aluminium [3] avec un excès de carbure (10gr.) et introduit le tout dans un creuset placé dans le sable. La flamme d'un bec Bunsen ne suffisant pas à déterminer la réduction, on dispose au centre de la masse une petite quantité d'un mélange de chlorure de cuivre et de carbure et enflamme celui-ci. La réaction se propage d'une façon visible de ce noyau à toute la masse qui devient faiblement incandescente; mais le métal réduit ne se rassemble pas. Même en chauffant le creuset extérieurement, on ne peut obtenir de régule et le métal reste sous la forme pulvérulente. La présence du carbone est encore ici extrêmement gênante; le métal réduit étant disséminé dans cette masse de carbone ne peut absolument pas être réuni.

Pour éliminer cette action du carbone, j'ai reproduit ces essais en ajoutant de l'oxyde de cuivre. Le régule métallique obtenu ainsi ne renfermait que de faibles traces d'aluminium. Pour expliquer ce résultat, j'admets que le carbure agit d'abord sur l'oxyde de cuivre, ensuite sur le chlorure d'aluminium; l'aluminium finement divisé agit plus énergiquement sur l'oxyde de cuivre que le carbone séparé, si bien que l'on obtient un alliage renfermant peu ou pas d'aluminium. Cependant on peut obtenir un bronze d'aluminium, si l'on

1. Ce sel a été obtenu anhydre en évaporant à sec une solution de chlorure double de magnésium et d'ammonium, puis calcinant le résidu pour volatiliser AzH^4Cl.

2. Lorsqu'on chauffe dans un tube à essai un mélange de chlorure de magnésium hydraté et de carbure, il se dégage des vapeurs de carbures lourds présentant une forte odeur de goudron; ces vapeurs se condensent sur les parois du tube sous forme d'une huile jaune.

3. J'ai employé du chorure d'aluminium synthétique (*Aluminiun chloratum pro synthesi*) de la Maison E. Merck (Darmstadt).

Digitized by Google

remplace, dans la réduction du chlorure d'aluminium, l'oxyde de cuivre par du cuivre finement divisé. Le mélange suivant :

Chlorure d'aluminium	10gr.
Cuivre métallique	10
Carbure	10

fournit des globules métalliques qui n'ont pu se réunir en un régule par suite de la forte teneur en carbone de la scorie. Les globules obtenus, de la grosseur d'un pois, étaient d'une couleur dorée avec une pointe de rouge; ils contiennent d'après l'analyse :

Al	2,59 %
Ca	0,048

Cet essai a été répété en remplaçant le cuivre par un poids égal de plomb. On obtient ainsi un régule de 7gr,5. Mais ce régule n'est pas d'une homogénéité parfaite, en le réduisant en plaque, on remarque des parties plus dures d'une couleur plus jaune que le plomb. Ces deux derniers essais ont été exécutés en introduisant le mélange dans un creuset chauffé au rouge clair; il se produit aussitôt une vive réaction qui se propage dans toute la masse.

Cérium.

Dans les essais que j'ai exécutés aux températures que l'on peut obtenir au moyen du fourneau à vent, l'oxyde de cérium ne paraît pas être réduit; le chlorure, au contraire, entre en réaction. Pour obtenir ce dernier anhydre, on l'a dissous avec du chlorure de potassium et d'ammonium, la solution a été évaporée et le résidu fondu. Le sel double ainsi obtenu est mélangé avec du carbure, introduit dans un creuset et chauffé au rouge clair. On ne remarque pas de réaction sensible. Le contenu du creuset refroidi a été examiné, il contient une poudre métallique grise, brillante, disséminée dans une scorie riche en carbone; la poudre métallique se dissout dans l'acide chlorhydrique en dégageant une odeur de carbure d'hydrogène et la solution contient du cérium. Si l'on traite la masse contenue dans le creuset par l'eau en ne mettant en contact que quelques instants, la dissolution ne renferme que des traces de cérium, mais de grandes quantités de chlore et de calcium. Il y a donc eu réduction, et le métal réduit contient du carbone.

Conclusion.

Si nous jetons un coup d'œil sur l'ensemble des résultats des essais de réduction qui viennent d'être rapportés, nous voyons que le carbure de calcium est doué d'un pouvoir réducteur considérable. Même les dérivés des métaux alcalins sont décomposés par lui.

En ce qui concerne l'intensité de la réaction, elle est beaucoup plus grande dans la réduction des chlorures que dans celle des oxydes. Tandis qu'avec la plupart des chlorures la réaction déterminée en un point se propage dans toute la masse comme une explosion, dans le cas des oxydes il est presque toujours nécessaire de chauffer extérieurement pour que la réduction s'accomplisse. Ce n'est que dans le cas de l'oxyde de bismuth que la réduction peut s'effectuer sans chauffer; avec l'oxyde de cuivre il est nécessaire de prendre un grand excès de carbure. La facilité d'inflammation du mélange est une caractéristique des chlorures; même lorsque la réduction ne dégage qu'une faible quantité de chaleur, le mélange renfermant du chlorure peut être facilement enflammé. La réduction simultanée d'un mélange d'oxyde et de chlorure est particulièrement avantageuse.

Dons son travail déjà cité, M. Moissan indique que les métaux susceptibles de former des carbures en fournissent lorsqu'on fait agir du carbure de calcium fondu sur leurs oxydes. Il ressort des expériences qui viennent d'être décrites que la réduction de ces oxydes s'effectue à une température assez basse, et que, par suite, il ne se forme que peu ou pas de carbure. Les métaux ainsi obtenus ne renferment pas plus de carbone que les métaux produits par réduction, au moyen du charbon, dans les conditions ordinaires. Comme le carbure de calcium contient du carbone, le métal réduit doit se combiner avec le carbone, lorsqu'il a tendance à le faire. Plus la température à laquelle la réduction est possible est élevée, c'est-à-dire plus la température de réduction est voisine de celle de formation du carbure, et plus riche en carbone doit être le métal obtenu. Si l'on effectue la réduction à la température de formation du carbure métallique, on obtient ce carbure comme c'est le cas dans les expériences de M. Moissan. Finalement, on peut obtenir des métaux plus purs par réduction, au moyen du carbure de calcium qu'avec le carbone ordinaire, car la température à laquelle on peut effectuer la réduction est sensiblement moins élevée avec le premier réducteur.

En ce qui concerne la teneur en calcium des métaux obtenus, elle est très faible lorsqu'on emploie la quantité théorique de carbure. Cependant, par l'emploi d'un grand

Digitized by Google

excès de carbure, on peut obtenir des alliages de calcium, ainsi que cela a été indiqué à propos du cuivre.

En ce qui concerne les applications du carbure de calcium, ce réducteur plus puissant que la plupart de ceux employés jusqu'ici dans les laboratoires, trouvera de nombreux emplois. Il rendra de nombreux services dans l'analyse, et pour les essais au chalumeau ayant trait aux composés oxydés et aux résidus de grillage. C'est ainsi qu'il permet d'obtenir de très bons résultats dans l'essai des minerais d'étain avec addition d'oxyde de cuivre d'après la méthode allemande modifiée par WINCKLER. Par l'emploi du carbure les essais peuvent être faits plus rapidement et à température moins élevée, et par suite, les pertes par volatilisation et scorification de l'étain sont moins considérables. Le carbure se prête également bien à l'essai des minerais de cuivre par voie sèche; mais les minerais sulfurés doivent être grillés au préalable car les sulfures ne se décomposent qu'à haute température et le carbone séparé est très gênant[1]. Les essais que j'ai effectués concordent avec ces données.

En ce qui concerne les emplois du carbure dans la pratique industrielle, le rendement de la réduction est naturellement d'une importance capitale, et ce rendement dépend de la facilité avec laquelle l'oxyde considéré est réduit par le carbone; si l'oxyde est facilement réductible par cet élément, la réaction est représentée par la formule :

$$5MO + CaC^2 = 5M + CaO + 2CO^2$$

et dans le cas de la réduction simultanée d'un chlorure et d'un oxyde :

$$4MO + MC^2 + CaCl^2 = 5M + CaCl^2 + 2CO^2$$

Plus l'oxyde est difficile à réduire par le carbone et moins celui-ci participe à la réduction, et par suite, plus il faut prendre de carbure, car alors, la réduction s'effectue sur une plus grande proportion aux dépens du calcium; en même temps, la quantité de carbone séparé croît et il devient de plus en plus difficile d'obtenir un régule.

Les formules citées s'appliquent bien aux composés du cuivre. Tandis que d'après la réaction indiquée par NEUMANN, il faut $342^{k.}$ de carbure pour préparer une tonne de cuivre, les formules ci-dessus indiquent que $202^{k.}$ de carbure suffisent pour obtenir cette même quantité de cuivre. La méthode est donc plus économique que ne l'a supposé NEUMANN. Cette quantité se rapproche beaucoup de la plus haute valeur indiquée par FRÖHLICH (1/10 à 1/4 de tonne de carbure pour 1 tonne de cuivre). Cette proportion est encore très élevée et le procédé n'a pas un bien grand avenir dans le cas particulier du cuivre, mais il peut cependant être appliqué à la préparation de certains métaux purs, à la réduction de l'oxyde de nickel et de l'oxychlorure de bismuth par exemple.

Dans le cas des métaux facilement réductibles par le carbone, on pourrait ajouter du charbon à réduction ordinaire dont l'action réductrice s'additionnerait à celle du carbone mis en liberté par la décomposition du carbure. Dans le cas contraire, d'oxydes difficiles à réduire par le carbone, l'adjonction d'aluminium augmenterait le pouvoir réducteur du carbure et diminuerait la quantité de carbone vis-à-vis de celle des réducteurs plus actifs.

L'emploi du carbure paraît devoir prendre une plus grande importance pour la fabrication des alliages. Des essais montrent que l'on peut facilement préparer ceux-ci, en réduisant par le carbure un mélange convenablement choisi d'oxydes et de chlorures des métaux qui doivent entrer dans l'alliage, alors que la réduction de ces composés isolés présente de grandes difficultés. Au moyen de la réduction simultanée, on peut facilement allier certains métaux, alors que l'on n'y parvient que difficilement par la voie directe, par suite de leur différence de points de fusion ou de la facilité avec laquelle ils s'oxydent.

Enfin, le carbure peut aussi rendre de grands services dans l'affinage des métaux. Le procédé de réduction au moyen du carbure de calcium paraît donc ne pas être dépourvu d'avenir si on lui ménage la place qui lui convient. Il ne doit pas remplacer les réducteurs actuellement utilisés, mais être employé dans les cas où ceux-ci ne donnent pas de résultats ou en donnent de mauvais.

Note. — Si l'on considère les chaleurs de formation des oxydes et des chlorures, on peut prévoir les réductions possibles, au moyen du carbure de calcium et avoir une mesure de leur énergie. En effet, la chaleur de formation du carbure de calcium étant très faible :

$$Ca + C^2 = CaC^2 \text{ solide} + 3{,}9^{Cal.} \text{ (GIN)}$$

on voit que le calcium du carbure agit avec une énergie sensiblement égale à celle du calcium métallique.

1. La réduction des sulfures métalliques, à l'aide du carbure de calcium, a été indiquée pour la première fois par M. L.-M. BULLIER dans un brevet français. (*R. G. C.*, 1900, 2, 260, 368.)

Digitized by Google

I. *Chaleurs de formation des principaux oxydes*

(rapportées à 1 atome d'O).

Magnésium MgO	145,5 Cal.		Fer 1/3 Fe^2O^3	65,9 Cal.
Lithium Li^2O	145,0		Tungstène 1/2 TuO^2	65,7
Calcium CaO	145,0		Nickel NiO	61,5
Strontium SrO	131,2	?	Antimoine 1/3 Sb^2O^3	55,6
Aluminium 1/3 Al^2O^3	131,2		Arsenic 1/3 As^2O^3	52,1
Sodium Na^2O	100,9		Plomb PbO	50,8
Potassium K^2O	98,2		Carbone 1/2 CO^2	47,15
Manganèse MnO	90		Bismuth 1/3 Bi^2O^3	46,4
Zinc ZnO	84,8		Cuivre CuO	40,4
Etain 1/2 SnO^2	70,6		Mercure HgO	21,5
Cadmium CdO	66,3		Argent Ag^2O	7,0

II. *Chaleurs de formation des principaux chlorures*

(rapportées à 1 atome de Cl).

KCl	105 Cal.	1/2 $MnCl^2$	56 Cal.	1/2 $NiCl^2$	37 Cal.,3
NaCl	97 ,3	1/6 Al^2Cl^6	53 ,7	1/2 Hg^2Cl^2	32 ,4
LiCl	93 ,5	1/2 $ZnCl^2$	48 ,6	1/6 Fe^2Cl^6	32 ,0
1/2 $SrCl^2$	92 ,3	1/2 $CdCl^2$	46 ,6	AgCl	29 ,2
1/2 $CaCl^2$	85 ,1	1/2 $PbCl^2$	42 ,6	1/2 $HgCl^2$	27 ,1
1/2 $MgCl^2$	75 ,0	1/2 $SnCl^2$	40 ,2	1/2 $CuCl^2$	25 ,8

En faisant abstraction des pertes de chaleur par rayonnement, conductibilité, etc., on peut, au moyen de ces valeurs, calculer la quantité de chaleur mise en liberté dans la réduction au moyen du carbure de calcium. Ainsi :

$$CuO + CaC^2 = Cu + CaO + 2C + 100{,}7^{Cal.}$$
$$4CuO + 2C = 2CO^2 + 4Cu + 26{,}4^{Cal.}$$

sera d'autant plus facile à réaliser que la réduction de l'oxyde par le carbone dégage elle-même de la chaleur.

Au contraire la réaction :

$$Al^2O^3 + 3CaC^2 = 3CaO + Al^2 + 6C + 41^{Cal.}$$

s'arrêtera, car $2Al^2O^3 + 6C = 6Al + 3CO^2$ absorbe $110^{cal.},7$ que la première réaction est loin de fournir. Le même raisonnement s'applique aux chlorures ; cependant NaCl et KCl sont décomposés malgré une chaleur de formation plus grande que celle de 1/2 $CaCl^2$ à cause de la volatilité du métal réduit qui s'élimine à mesure de sa mise en liberté.

En règle générale, le calcium (et par suite le carbure) est capable de réduire tous les composés qui le suivent dans les tableaux I et II, et cela d'autant plus facilement qu'on avance dans la série ; par contre, il ne peut réduire ceux qui le précèdent (ainsi MgO).

Etant donné que la chaleur de formation de la chaux est plus considérable que celle de l'alumine, il semble que le carbure devrait donner de meilleurs résultats que l'aluminium comme agent réducteur. S'il n'en est rien dans la pratique, cela doit être attribué à la grande quantité de carbone mise en liberté. Ce carbone agit défavorablement en ralentissant la réaction et en rendant difficile, sinon impossible, l'obtention d'un lingot de métal ; la chaux formée lorsqu'on opère avec un oxyde accentue encore ces difficultés à cause de son infusibilité à la température de réaction.

BIBLIOGRAPHIE

Traité de Physique biologique, publié sous la direction de MM. d'Arsonval, membre de l'Institut et de l'Académie de médecine, professeur au Collège de France, Gariel, ingénieur des Ponts et Chaussées, membre de l'Académie de médecine, Chauveau, professeur au Muséum d'histoire naturelle, membre de l'Institut et de l'Académie de médecine, Marey, professeur au Collège de France, membre de l'Institut et de l'Académie de médecine, secrétaire de la rédaction, M. Weiss, ingénieur des Ponts et Chaussées, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Paris. Tome I, 1 vol. in-8 de 1150 p. avec fig. Paris, lib. Masson et Cie, (1901.)

Cet ouvrage, en trois gros volumes, dont nous analysons le premier, seul paru, a pour but de grouper, de présenter dans leur ensemble toutes les études faites depuis un certain nombre d'années sur la physique biologique. Il n'existait, en effet, aucun exposé total de cette branche des sciences. Et cela se conçoit. Les recherches dont il s'agit sont encore dans la période du début. On a recueilli des faits, sans pouvoir encore éta-

Digitized by Google

blir les théories générales. Toute la valeur du travail consiste dans le détail, et comme on ne peut guère demander à un cerveau humain d'embrasser tous les menus faits des questions si diverses étudiées dans la physique biologique, aucun savant n'eût pu convenablement nous la présenter dans sa plénitude. Aussi faut-il remercier ceux qui ont eu l'idée ingénieuse de former ce livre d'articles partiels résumant et présentant seulement une question d'étendue restreinte, et dus à la plume des chercheurs les plus compétents sur chaque point. L'unité de l'œuvre, l'harmonie totale, sont cependant assurées par le comité directeur de la publication qui groupe et coordonne ces articles partiels en y joignant parfois les explications annexes qui semblent nécessaires. Nous devons surtout remercier M. Weiss, secrétaire de la rédaction, dont la compétence si étendue intervient à tout moment dans l'unification de l'ouvrage.

On n'a pas à définir la physique biologique. C'est la biologie étudiée au moyen des ressources de la physique. Nous aimons mieux donner une idée d'ensemble de ce que sera l'ouvrage total. Le premier volume s'occupe de tout ce qui a rapport à la mécanique, à la chaleur, et aux attractions moléculaires ; le second, de l'optique et des radiations ; le troisième, de l'électricité et de l'acoustique.

Dans le premier volume, seul paru, l'ordre général est celui-ci : statique biologique, architecture et résistance des os et des muscles ; dynamique biologique, ou locomotion ; hydrodynamique, c'est-à-dire circulation des liquides, principalement du sang ; capillarité et osmose ; étude des gaz et en particulier de la respiration ; théorie de la chaleur, et applications à la chaleur animale, au travail des organes ; étude de la pression atmosphérique et de ses conséquences. Le livre, qui étudie presque uniquement la biologie animale, se termine par quelques recherches spéciales sur les végétaux.

Tout au début, M. Weiss donne d'excellents conseils sur les mesures et les erreurs. Aucun expérimentateur ne peut réussir s'il ne sait déterminer dans chaque cas l'erreur systématique, dont l'erreur personnelle est un cas, et qu'on peut toujours préciser et éliminer, ou l'erreur accidentelle qu'il faut absolument éviter puisqu'elle ne saurait se chiffrer. L'observateur doit aussi bien distinguer l'erreur absolue de l'erreur relative. Celle-ci seule donne l'approximation nécessaire à une étude sérieuse. L'exacte mensuration est particulièrement utile en biologie où l'on s'occupe de dimensions très petites, telles que celles des cellules. Puis M. Weiss nous présente un résumé de la mécanique rationnelle, fort bien fait, et qui sera lu avec fruit même par ceux que n'intéresseraient pas les questions biologiques. M. Gariel traite ensuite des propriétés générales des solides, en définissant bien exactement ceux-ci comme des fluides compacts où l'indépendance de la molécule subsiste, mais restreinte à tout moment par l'action des molécules voisines. De là la cohésion dans un corps, l'adhésion entre deux corps, la dureté, et surtout l'élasticité qui limite pour un solide l'action de la pression, de la flexion, de la traction et de la torsion. L'auteur applique ces vues à l'architecture des os, détermine les modes de leur résistance aux divers efforts qui leur sont demandés, et les explique par la nature des tissus. M. Weiss nous parle ensuite de l'architecture des muscles. Il faut noter dans ces deux études la démolition d'un certain nombre de préjugés. Os, muscles, tendons, contribuent à la station et à la locomotion, et on avait souvent fait jouer aux uns ou aux autres un rôle anormal. Chaque organe est remis à sa place. Nous arrivons aux études si intéressantes sur la locomotion, station, geste, marche, course, saut, reptation, aviation, natation. M. Weiss les fait précéder d'un exposé des méthodes graphiques, si utiles dans ces recherches, d'une description des principaux appareils enregistreurs, et y joint la théorie de la contraction musculaire. Le Dr P. Richer étudie ensuite la locomotion humaine, et M. Marey, la locomotion animale deux sujets souvent bien voisins. Il est à noter que les raisonnements et théories n'avaient conduit sur ce point qu'à des erreurs, et que seuls des appareils enregistreurs, en prenant le fait sur le vif par centièmes de seconde, donnèrent quelque idée de la réalité. Ces études sont très connues. Nous rappellerons seulement un tout petit fait qui montre à quel point une idée bien simple dont tout le monde, semble-t-il, aurait pu s'aviser, est quelquefois la condition essentielle et longtemps cherchée d'une bonne expérimentation scientifique. Tant qu'on a photographié les corps d'hommes ou d'animaux en mouvement, ou les graphiques étaient confus par superposition de positions trop voisines, ou l'on devait séparer les déclanchements par un intervalle de temps trop long pour bien suivre la loi du mouvement. On eut l'idée de disposer sur le corps et les membres du sujet étudié des lignes axiales brillantes qui étaient seules recueillies. Le déplacement était très suffisamment déterminé et la confusion évitée. Toujours l'œuf de Christophe Colomb !

M. Weiss nous donne encore un excellent résumé d'hydrostatique et d'hydrodynamique. Puis M. Wertheimer étudie les mouvements du cœur, et M. E. Meyer, la circulation du sang. Nous devons signaler l'heureux emploi des méthodes de mesure. On détermine l'amplitude normale, ou anormale, de l'expansion du cœur, des artères, des veines, la vitesse de circulation ; on indique comment le travail moyen est en harmonie avec la nature des tissus ; et il y a là toute une série d'observations dont les médecins pourront tirer parti pour expliquer bien des maladies. Souvent une altération locale, en modifiant l'amplitude du mouvement, influe sur des tissus assez éloignés, et l'appareil entier de la circulation peut s'altérer. Ces travaux aussi ont été faits au moyen d'appareils enregistreurs. A citer aussi la part que M. Meyer fait à l'étude des veines, moins observées que les artères, et l'importance que peut avoir dans certains cas en médecine l'observation du pouls veineux. Nous abrégeons. M. Hallion traite de la pléthysmographie, c'est-à-dire des appareils destinés à déterminer les variations de volume des organes ; M. Imbert, de la capillarité, de la solubilité des solides, et des phénomènes d'imbibition ; M. Gariel, de la filtration ; enfin M. Dastre, de l'osmose. Ici nous devons formuler une légère critique. L'étude de M. Dastre est fort bien faite et sera utile à quiconque s'occupe d'osmose, de tonométrie, de cryoscopie, etc. Mais ces deux cent vingt grandes pages nous ont paru nuire à l'unité de l'ouvrage. Toutes ces théories ont à

Digitized by Google

peine été appliquées à l'observation des êtres vivants. On sait bien que l'osmose joue le rôle principal dans les phénomènes d'assimilation et de désassimilation intracellulaires, mais cette étude n'est pas faite encore bien à fond, et tient peu de place à côté des autres questions traitées dans l'article ; et dès lors le beau travail de M. Dastre n'est pas ce qu'il aurait fallu, et eût dû être remplacé par quelque résumé indiquant seulement les lois générales de l'osmose, et leur application probable en biologie. M. Tissot traite enfin des propriétés des gaz, de leur analyse, des gaz du sang, et des phénomènes physiques de la respiration. A signaler la mensuration de la tension des gaz dans le sang, du rapport de cette tension à celle des gaz intrapulmonaires, et la détermination du débit respiratoire.

Nous passons aux actions calorifiques, et retrouvons ici M. Weiss avec un excellent résumé des principes généraux de la chaleur. M. Gariel nous parle alors de la thermométrie, ou impressions de froid et de chaud ; M. Langlois, de la température, et surtout des relations de la température animale avec les milieux où vivent les animaux, et les fonctions qu'ils ont à remplir ; M. Sigalas, de la calorimétrie. M. Laulanié étudie longuement et magistralement la chaleur animale, sa genèse par les combustions, sa régulation, ses troubles, et son action dans les phénomènes de la vie. A tous ces points de vue, les êtres vivants forment deux classes bien tranchées, les animaux à chaleur variable, chez qui le milieu détermine surtout la température, et dont les phénomènes vitaux varient énormément avec cette température ; et les animaux à chaleur constante, c'est-à-dire ne variant qu'entre des limites peu étendues, en deçà et au delà desquelles les phénomènes vitaux ne sont plus possibles (sauf l'exception des hibernants). L'effort principal de l'organisme est le maintien de cette température moyenne, et ce sont en somme toutes les races supérieures qui semblent, par cette lutte contre le milieu, acquérir plus de personnalité, d'intelligence et d'aptitude à l'éducation. M. Gariel étudie le travail calorifique des animaux, leur rendement comme moteurs, les lois de la propagation de la chaleur en eux et autour d'eux, et les modes de protection contre la déperdition de cette chaleur. Enfin, M. Charrin nous montre l'influence des agents atmosphériques sur les éléments cellulaires, et MM. Regnard et Portier, l'influence de la pression sur la vie. Un chapitre curieux est consacré au mal des montagnes, attribué jadis à tant de causes, dont la plupart ont dû être éliminées après constatation de phénomènes semblables chez les aéronautes. On peut voir ici un exemple d'intuition scientifique exacte mais déviée. On avait pressenti que le manque d'oxygène était la cause principale du mal, mais on s'est longtemps obstiné à trouver dans la proportion relative de l'azote et de l'oxygène des variations imaginaires, tandis qu'une observation plus précise, mais récente, indique que cette proportion est invariable. L'oxygène ne reste pas en bas comme plus lourd, mais les deux gaz, par suite de la diminution de la pression, existent tous deux en moindre quantité dans un même volume d'air, et en somme on arrive à la cause efficiente du mal, diminution de l'oxygène atmosphérique et troubles consécutifs dans la quantité d'oxygène dissous dans le sang. Paul Bert avait imaginé des procédés pour lutter contre ce mal, au moins dans le cas des aérostats, et on les décrit ici. Mais une expérience fameuse ne leur fut pas favorable. L'ouvrage se termine par trois articles de M. Mangin relatifs aux végétaux : actions hygrométriques sur les végétaux, influence de la chaleur sur les végétaux, actions mécaniques sur les végétaux.

Nous avons à peine pu résumer ce vaste ouvrage. Nous y renvoyons les lecteurs. Il nous a paru seulement important d'appeler leur attention sur les parties théoriques, clef indispensable des parties pratiques, plus attrayantes.

O. GLOTIN,
Ancien élève de l'Ecole polytechnique.

Analyses nécessaires au chimiste métallurgiste, par J. Cadet, ingénieur des arts et manufactures et G. Rodicq, chimiste métallurgiste. 1 vol. in-8, 140 p. Paris. lib. Vve Dunod et fils. (1901.)

Cet aide-mémoire comprend trois parties. La première, intitulée : méthodes d'analyse, est la plus importante. Comme les auteurs le remarquent eux-mêmes dans leur préface : « Elle donne jusque dans leurs tours de main les meilleures méthodes pratiques employées dans l'industrie pour l'analyse des fers, fontes, aciers, ferro-manganèses, ferro-siliciums, minerais de cuivre, de plomb, phosphates, combustibles. » Pour plus de simplicité on n'expose dans chaque cas qu'une méthode, celle que l'expérience des auteurs leur a montrée préférable. Le silicium est dosé par la solution nitro-sulfurique ; le manganèse par le permanganate de potasse, et la sollicitude des auteurs s'étend jusqu'à détailler la meilleure manière de préparer la solution de permanganate. On use aussi d'autres procédés, entre autres du procédé Osmond, par l'acide chlorhydrique, le métaphosphate de soude, et l'oxyde pur de plomb. Citons encore le dosage du graphite opéré autrement que celui du charbon. Pour celui-ci, l'ouvrage propose, à côté de la méthode ordinaire par le chlorure de cuivre ammoniacal, une méthode colorimétrique moins précise, mais plus rapide, par l'acide azotique. Le soufre est déterminé par la solution bromique, mélange d'acide chlorhydrique et de brome, etc., etc. On apprend aussi à analyser les laitiers, les scories, le sable, la brique, la houille. Pour les métaux autres que le fer, l'ouvrage s'occupe des pyrites, des galènes, des minerais de zinc, et donne la meilleure méthode d'analyse d'un bronze. — La seconde partie est consacrée à un exposé de l'analyse quantitative en général, pour les cas non prévus par la première partie qui peuvent se rencontrer. — La troisième donne des conseils pour les travaux de laboratoire, et au besoin sur les moyens d'en installer un ; on trouve même un plan de laboratoire.

O. GLOTIN,
Ancien Elève de l'Ecole Polytechnique.

Rapport sur les travaux présentés au 5e Congrès de l'Association internationale des chimistes et industriels du cuir, par le Dr Ed. Nihoul, président de l'Association internationale, professeur à l'Ecole professionnelle de tannerie de Liège, In-8°, 132 p. Liège, imprim. Faust-Truyens. (1901.)

L'auteur, un des représentants les plus distingués de la tannerie scientifique, s'est donné la peine de réunir en un volume les travaux qui ont

Digitized by Google

été présentés au 5e Congrès international des chimistes de tannerie. Ce n'est pas, à proprement parler, un compte rendu du Congrès, c'est plutôt un véritable recueil de mémoires, très importants la plupart du temps, de chimie appliquée à la tannerie. A signaler notamment les travaux suivants: H.-R. PROCTER, comparaison des méthodes d'analyse du tanin; J. PAESSLER, de l'emploi de la poudre de peau chromée par l'analyse des matières tannantes; J. PAESSLER, appareil simple pour le dosage des acides dans les jus de tannerie; J. PAESSLER, dosage de l'acide sulfurique libre dans les cuirs; J. PAESSLER et W. APPELIUS, sur l'analyse des extraits tanniques à réactions alcalines; W. APPELIUS, sur la détermination de la dureté de l'eau; Ed. NIHOUL, contributions à l'étude chimique du cuir; Ed. NIHOUL, composition des cuirs belges. Influence de la nature des eaux de tannerie sur cette composition; Ed. NIHOUL et R. MARTINEZ, influence de la nature de l'eau sur l'extraction des matières tannantes; J. KRUTVIG, nouvelles recherches sur le tannage au chrome.

Ces différents travaux méritent d'attirer l'attention non seulement des chimistes, mais aussi des tanneurs et des fabricants d'extraits tanniques. Les mémoires de M. NIHOUL jettent un jour nouveau sur l'influence qu'exerce la composition de l'eau sur la qualité du cuir, influence niée par les uns, exagérée par les autres; ils montrent, d'autre part, que la composition de l'eau, employée à l'extraction des matières tannantes brutes, joue un rôle non négligeable, au point de vue du rendement en tanin. Les recherches de M. KRUTVIG, le savant professeur de chimie industrielle à l'Université de Liège, bien que ne résolvant pas le problème du tannage, semblent confirmer la théorie, suivant laquelle le tannage est un phénomène plutôt d'ordre physique, auquel on a donné le nom d'*absorption*, phénomène que KNAPP appelle « attraction par surface ».

C'est à ces divers titres que je n'hésite pas à recommander la lecture du rapport de M. NIHOUL, rapport qui, il faut l'espérer, contribuera à introduire définitivement, en France et en Belgique également, la *science* de la tannerie, monopolisée, jusque dans ces derniers temps par l'Allemagne et l'Angleterre.

M. WILLENZ,
Docteur ès sciences.

Les Moteurs à gaz et à pétrole; P. VERMAND, ingénieur des constructions navales. 3e édition, entièrement refondue. Petit in-8 avec 22 figures (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire*). 2fr.,50. Paris, lib. Gauthier-Villars. (S. M.)

L'auteur a cherché à condenser dans ce livre les différentes notions indispensables à ceux qui s'intéressent aux moteurs à gaz. L'ouvrage est divisé en deux parties, dont la première est relative aux questions théoriques, la seconde aux questions pratiques.

Dans la première partie, l'auteur passe en revue les propriétés des gaz et étudie la façon dont les gaz et les mélanges tonnants se comportent dans les moteurs; tenant compte des expériences les plus récentes relatives aux chaleurs spécifiques des gaz, il arrive à des conclusions qui diffèrent légèrement de celles de ses devanciers. Un chapitre spécial, consacré à la comparaison des différents moteurs thermiques, fait ressortir la supériorité des moteurs à gaz sur les moteurs à air chaud et les moteurs à vapeur. Dans ce même chapitre nous trouvons encore la classification des différents moteurs d'après les cycles parcourus par les gaz, et la détermination de leurs rendements théoriques. Après avoir résumé l'état actuel de nos connaissances sur les lois de la combustion des mélanges gazeux, l'auteur passe en revue les différentes causes qui peuvent influer sur le rendement des machines.

Dans la seconde partie se trouve une étude sur les différents gaz employés, puis sur les divers éléments de construction des moteurs. Un chapitre spécial est consacré à la mise en train et au réglage des machines. A la suite de quelques pages relatives aux essais, l'auteur termine par une description sommaire de quelques machines prises pour servir de types dans les différentes classes des moteurs à gaz. — *x*.

Chemische Aquivalenztabellen; par A. GUIMPEL et K. ALMENRADER, Drs. phil. In-8°; 86 p. Hanovre, lib. Jänecke frères. (1901.)

Les auteurs ont réuni sous forme de tables les résultats du calcul de nombreuses réactions chimiques. Dans une première colonne se trouvent le nom et la formule du produit considéré; dans la seconde colonne la quantité de matière théoriquement nécessaire pour préparer une partie de ce produit, et enfin dans une troisième colonne la quantité de produit formée avec une partie de matière mise en œuvre; autrement dit la dernière colonne donne la valeur réciproque de celle de la seconde.

Ces quotients ont été calculés au moyen des poids moléculaires établis par la Commission internationale.

Ce recueil est encore complété par une table dans laquelle sont groupées les richesses des produits chimiques d'après leur concentration commerciale avec le facteur à appliquer pour obtenir 100 parties du produit choisi, à l'état pur.

Nous croyons qu'il est inutile de faire l'éloge et de montrer l'utilité de cet opuscule; sous un faible volume, il renferme une quantité considérable de données mathématiques qui éviteront bien des calculs et des recherches; la disposition alphabétique adoptée en rend encore l'emploi plus commode.

E. SELLIER,
Chimiste en chef du laboratoire Vivien.

Tabellen für den täglichen Gebrauch im Laboratorium der Zuckerfabriken; par Dr M. GONNERMANN, chimiste de la sucrerie de Rostock. In-4°, 232 p. Magdebourg, lib. A. Rathkes). 1901.)

Un recueil de tables est toujours bien accueilli par les chimistes industriels. La littérature sucrière en compte déjà quelques-uns, mais aucun d'eux n'est réellement pratique; les uns sont entachés d'erreurs, les autres sont incommodes ou trop volumineux. D'autre part, il arrive souvent que le chimiste ne peut utiliser les tables qu'on lui offre parce que les vérifications qu'il a faites sur les instruments dont il dispose, lui imposent l'application de coefficients de correction qui, la plupart du temps, sont incompatibles avec l'emploi des tables. Pour le calcul des analyses, les tables bien disposées et complètes permettent d'abréger beaucoup le travail.

Le petit livre du Dr GONNERMANN, un praticien de sucrerie bien connu, contient des tables d'une disposition heureuse. Nous signalerons celle des jus bruts et jus faibles, qui donne du même coup

Digitized by Google

la richesse en sucre et le quotient de pureté ; les tables pour les sirops, les masses cuites et les égouts; tout particulièrement celle qui donne la quantité de matières minérales °/₀ de sucre.

Nous nous faisons un plaisir de recommander le recueil du Dr GONNERMANN à ceux qui, suivant la méthode allemande, emploient pour leurs représentations analytiques les déterminations Brix, c'est-à-dire les résultats ramenés à 100gr. de matière.

Pour rendre son ouvrage accessible aux étrangers, l'auteur a rédigé ses notices et les têtes de tables en allemand, français et anglais; nous regrettons toutefois que, dans cet ordre d'idées, il n'ait pas chargé un de ses collègues français de la rédaction de la notice, certaines expressions tout à fait spéciales à la chimie sucrière sont difficiles à traduire, et eussent gagné beaucoup à être revues par un spécialiste.

E. SELLIER,
Chimiste en chef du laboratoire Vivien.

Die Chemische Technologie der Brennstoffe (Technologie chimique des combustibles), par le professeur Ferd. FISCHER, IIe partie, in-8° avec figures. Brunswick, Vieweg et fils, édit., 15 M. (1901.)

La Ire partie (Chimie) de cet important ouvrage a paru en 1897 à la même librairie.

Uber die Chemie der extremen Temperaturen (Sur la Chimie des températures extrêmes) ; par le Dr G. BRÉDIG, chargé de cours à l'Université de Leipzig, in-8°. Leipzig, S. Hirzel, édit., 0,60 M. (1901.)

Description des plus importantes méthodes de production et de mesure des températures très élevées et très basses, et étude sur les vitesses de réaction à ces températures. La brochure est terminée par une importante bibliographie du sujet.

Chemisch-technisches Repertorium (Répertoire de Chimie industrielle); par le Dr Emile JACOBSON, 39e année, in-8°. Berlin, R. Gaertner, 4 vol., 22,80 M. (1900.)

Inventaire des inventions, des progrès et des améliorations accomplis en 1900 dans le domaine de la chimie industrielle.

Das Chromylchlorid und die Etardsche Reaktion (Le chlorure de chromyle et la réaction d'ETARD); par le Dr G. ROHDE, gr. in-8°. Stuttgart, Ferdinand Enke, 2,40 M. (1901.)

Etude de la constitution, de la préparation et des propriétés de CrO^2Cl^2. L'auteur a étudié en détail l'action du chlorure de chromyle sur les homologues supérieurs du benzène avec lesquels il fournit des aldéhydes (M. ETARD) ainsi que sur les carbures gras. L'ouvrage est terminé par une importante bibliographie.

Roscoe-Schorlemmers ausführliches Lehrbuch der Chemie. Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder organische Chemie (Cours complet de chimie de Roscoe-Schorlemmer; chimie organique). Le 8e volume de cet important ouvrage vient de paraître; c'est le 6e traitant de la chimie organique. Il est rédigé par E. HIELT et O. ASCHAN, gr. in-8°. Brunswick, Vieweg und Sohn, édit., 22 M. (1901.)

Traite spécialement des alcaloïdes végétaux. Un chapitre est consacré à l'étude de la chlorophylle.

Leitfaden der qualitativen Analyse und der gerichtlich-chemischen Analysen (Guide pour l'analyse qualitative et chimico légale); par K. POLSTORFF, gr. in-8°. Leipzig, S. Hirzel, 2 M. (1901.)

Lehrbuch der Chemie und Mineralogie (Précis de Chimie et de Minéralogie); par G. SIEBERT, professeur à l'Ecole réale supérieure de Wiesbaden, in-8°, 3 vol formant 355 p. avec fig. Brunswick, lib. Vieweg und Sohn, (1901.)

Ces trois petits volumes forment un cours élémentaire complet. L'auteur, dès le début, entre résolument dans l'étude des phénomènes chimiques, il consacre seulement quelques pages aux préliminaires. C'est avec des faits qu'il désire frapper le lecteur, aussi supprimant le plus possible les dissertations et les descriptions, il se borne à décrire très succinctement les éléments les plus répandus et leurs composés les plus importants. Il procède à coup d'expériences et c'est surtout par des exemples bien choisis qu'il cherche à instruire l'élève. Tout le premier volume n'est presque que la relation d'une série d'expériences simples et probantes.

Le premier volume n'avait fait qu'effleurer les questions, dans la seconde partie (qui doit correspondre à une autre période des études) nous entrons plus avant dans le sujet. Les préparations des corps et leurs propriétés sont l'objet de descriptions plus étendues. Il n'y a plus d'expériences à faire devant les élèves, leur préparation les a familiarisés avec le sujet et leur permet alors de suivre un cours fait à la manière ordinaire. Les corps sont examinés rapidement, vu le peu d'étendue du volume, mais comme le style est très concis, on a pu néanmoins leur apprendre beaucoup, leur citer quelques appareils industriels et insister un peu plus sur les théories.

Le troisième et dernier volume est consacré à la chimie organique. Pour la série grasse, l'auteur prend comme type d'étude chaque alcool, en commençant par l'alcool éthylique, et en dérive successivement les carbures, éthers, aldéhydes, acides, nitriles et amines. La série aromatique est présentée différemment, le point de départ est le goudron de houille et les carbures qu'il renferme. Connaissant maintenant les diverses fonctions l'élève peut comprendre une description de ces corps et de leurs dérivés. La description de 60 expériences termine l'exposé de la chimie organique. La fin du volume contient, en quelques pages, l'analyse réduite aux principes de l'analyse élémentaire et des liqueurs titrées et la détermination des poids moléculaires.

En résumé, l'ouvrage est intéressant et peut rendre des services dans l'enseignement; il renferme, condensés en peu de pages, beaucoup de faits et d'idées présentés d'une manière précise et originale qui fait le plus grand honneur à l'auteur.

A. GRANGER,
Docteur ès sciences,
Professeur de Chimie et de Technologie
à l'Ecole d'application
de la Manufacture nationale de Sèvres.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF.

Digitized by Google

L'ACIDE SULFURIQUE
ET SA FABRICATION PAR LE PROCÉDÉ DE CONTACT

PAR M. LE Dr R. KNIETSCH [1]

La réaction chimique qui donne naissance à l'acide sulfurique est extrêmement simple, et la chimie ne semble y jouer qu'un rôle tout à fait accessoire. Cependant, cette réaction simple est un exemple extraordinairement intéressant, et important, de réaction entre gaz, ne s'effectuant qu'à haute température. On sait que la réaction entre l'acide sulfureux et l'oxygène, bien qu'elle soit exothermique, ne s'effectue qu'avec une extrême lenteur ; le but des industriels a toujours été d'en accélérer la marche par l'emploi de substances catalytiques. L'ancien procédé des chambres lui-même repose sur l'emploi d'une substance catalytique : l'acide azotique et les oxydes inférieurs de l'azote.

Il existe en outre un grand nombre de substances catalytiques solides; elles n'agissent qu'à une température plus élevée, mais par suite de leur état d'agrégation, elles ne donnent lieu à aucune perte de matière catalytique. Leur avantage principal sur leurs concurrents gazeux, c'est que leur action catalytique s'exerce même en l'absence totale d'eau et qu'elles peuvent fournir non un acide étendu comme le procédé des chambres, mais l'anhydride sulfurique lui-même.

I. — HISTORIQUE.

On distingue quatre périodes dans le développement du procédé par contact. La première commence avec la découverte de l'action catalytique du platine sur la formation de l'acide sulfurique, découverte faite par PHILLIPS en 1831. La deuxième période, est marquée par les travaux de WÖHLER et MAHLA qui découvrirent en 1852 l'action catalytique d'un certain nombre d'autres corps, et qui expliquèrent le mécanisme de la réaction avec quelques catalyseurs. Les expériences de WINKLER signalent la troisième période, qui est caractérisée par ce fait que l'on emploie un mélange de gaz défini pour la préparation de l'anhydride sulfurique, dans le but d'obtenir une réaction aussi quantitative que possible. Enfin, dans la quatrième période, on revient à l'emploi des gaz de grillage des pyrites.

Le résultat pratique poursuivi par les expérimentateurs varie d'une période à l'autre; tandis que pendant les deux premières périodes et la dernière, on cherche à remplacer le procédé des chambres par un procédé basé sur l'emploi d'une substance catalytique, les chercheurs de la troisième période, devant le grand nombre d'insuccès subis par leurs prédécesseurs, limitent leurs essais à la fabrication de l'acide sulfurique fumant, à ce moment encore d'un prix élevé.

Humphry DAVY a le premier signalé l'action catalytique du platine [2] ; en 1817, il communique qu'un fil de platine chauffé légèrement, porté dans un mélange d'oxygène ou d'air, avec de l'hydrogène, de l'oxyde de carbone, du cyanogène, etc., s'échauffe jusqu'à l'incandescence et que le mélange des gaz brûle lentement, quelquefois même rapidement. En 1820, Edmund DAVY découvre que le platine finement divisé (obtenu par précipitation d'une solution de platine par l'hydrogène sulfuré, traitement du précipité par l'acide nitrique, évaporation de la solution et ébullition du résidu avec de l'alcool) humecté avec de l'esprit de vin et exposé à l'air, est susceptible de devenir incandescent avec combustion de l'alcool. DÖBEREINER constate en 1822 que le résidu de la calcination du chlorure double de platine et d'ammonium, possède la même propriété, et l'année suivante, qu'un courant d'hydrogène dirigé sur du platine finement divisé au contact de l'air, s'enflamme. Sur ce principe, il construit en 1824 son célèbre briquet à hydrogène.

L'honneur d'avoir appliqué l'action catalytique du platine à la fabrication de l'anhydride sulfurique revient, comme cela a été déjà dit plus haut, au fabricant d'acide acétique Peregrine PHILLIPS junior, de Bristol, qui fit breveter son invention en Angleterre en 1831 [3].

Quelque temps après, en 1832, deux savants allemands DÖBEREINER et MAGNUS [4]

1. Discours prononcé à la fondation HOFMANN le 19 octobre 1901.
2. KOPP, *Geschichte der Chemie*, 3-4, 226.
3. *E. P.*, 1831, 6.096.
4. Dans les *Pogg. Ann.*, 24, 610, MAGNUS vérifiant les indications de PHILLIPS indique que l'acide sulfureux et l'oxygène chauffés en présence de platine, ou mieux de mousse de platine, se condensent en donnant de l'anhydride sulfurique. L'oxygène peut être remplacé par de l'air, mais dans ce cas, la réaction est plus lente. Dans les mêmes *Annales*, à la fin d'un mémoire sur la préparation d'éthers oxydes au moyen du noir de platine, DÖBEREINER écrit : « Au moyen du noir de platine ayant été au

Digitized by Google

confirment la découverte de PHILLIPS. Dix-sept ans après la découverte de PHILLIPS, un chimiste belge SCHNEIDER[1], prétend avoir résolu le problème de la fabrication de l'acide sulfurique sans chambres de plomb ; en soumettant la pierre ponce à un traitement particulier, il croit l'avoir transformée en une substance catalytique d'une grande activité. Cette prétendue découverte fut lancée à grand renfort de réclame, mais aucun succès ne l'a jamais confirmée [2].

Le passage suivant, extrait d'une lettre adressée par CLÉMENT-DESORMES à SCHNEIDER en 1835, c'est-à-dire quatre ans après la découverte de PHILLIPS, caractérise bien les espérances enthousiastes de cette époque.

« Je suis convaincu que d'ici dix ans, au plus, on sera parvenu à préparer industriellement l'acide sulfurique au moyen de ses constituants, sans chambres de plomb et sans avoir recours ni à l'acide azotique ni aux azotates. Ne vous découragez pas et dirigez tous vos efforts vers la réalisation de ce but important. »

Richard LAMING, qui prétend avoir trouvé un procédé pour la fabrication de l'acide sulfurique sans chambres, est aussi peu explicite que SCHNEIDER dans la description de son procédé. La pierre ponce doit de nouveau exercer son action merveilleuse ; pour la préparer, on la fait bouillir avec de l'acide sulfurique concentré, la met en contact avec de l'eau ammoniacale, puis la sèche et l'additionne d'environ 1 % de bioxyde de manganèse. A ce moment, elle est chauffée dans une cornue à 600°F (315°C) et refroidie à l'abri de l'air.

Nous rencontrons ici pour la première fois une substance de contact à base de composés du manganèse, métal susceptible de prendre différents degrés d'oxydation comme le platine. Ici de nouveau, un insuccès complet paraît avoir détruit de grandes espérances, comme cela s'était déjà produit pour SCHNEIDER. D'après DINGLER, le procédé breveté par LAMING n'était autre chose que celui de SCHNEIDER.

Le brevet anglais pris par JULLION [3] en 1846, mérite une mention particulière, car il indique pour la première fois l'emploi d'amiante platiné. JULLION voulait appliquer cette substance catalytique, devenue plus tard si importante, à diverses réactions et entre autres à la fabrication de l'acide sulfurique.

Les essais de LAMING que l'on vient de rappeler ainsi que les expériences de M. C. BLONDEAU [4], exécutées en 1849, marquent les débuts de la deuxième période. Ce dernier fait passer un mélange d'acide sulfureux, d'air et de vapeur d'eau à travers un tube de porcelaine rempli de sable argileux et ferrugineux.

En 1852, WÖHLER et MAHLA découvrent que les oxydes de cuivre, de fer et de chrome

contact de l'air humide, je suis parvenu à condenser 2 vol. d'anhydride sulfureux et 1 vol. d'oxygène et j'ai obtenu de l'acide sulfurique fumant. »

Bien que DÖBEREINER ne cite pas le nom de PHILLIPS, on peut admettre avec certitude, qu'il avait ainsi que MAGNUS, connaissance de la découverte de PHILLIPS et que leur travail avait pour but de vérifier ses indications.

1. SCHNEIDER présenta à un comité belge un appareil d'essai dans lequel il fabriqua pendant toute une journée de l'acide sulfurique par combustion du soufre. Le comité, s'appuyant sur les expériences et les assertions de SCHNEIDER, conclut:

« 1° Que, d'après la méthode de SCHNEIDER, on peut fabriquer l'acide sulfurique sans recourir à l'emploi d'acide nitrique ou d'un nitrate ;

» 2° Que les quantités d'acide ainsi obtenues sont voisines des quantités maximum obtenues dans les fabriques travaillant par l'ancien procédé ;

» 3° Que le comité, ne connaissant pas le procédé par lequel SCHNEIDER communique à la pierre ponce, à un degré suffisant, la propriété de faciliter la combinaison de l'anhydride sulfureux avec l'oxygène de l'air, doit se borner à citer l'assertion de l'inventeur qui prétend que la préparation de la pierre ponce n'entraîne que des frais très minimes. »

La préparation mystérieuse de la pierre ponce n'a jamais été dévoilée mais il est très vraisemblable que SCHNEIDER avait eu connaissance de la découverte de PHILLIPS et voulait se l'approprier ; lui-même avait de grossières illusions à ce sujet.

En 1848, au sujet de ses prétendus succès, il écrivait ce qui suit:

« Tout dernièrement, les chimistes les plus distingués se sont occupés de cette découverte : GAY-LUSSAC, CLÉMENT-DESORMES, DUMAS, PAYEN, BUSSY, CHEVALLIER, PÉLIGOT et d'autres. Mais il manquait toujours un appareil permettant de supprimer les chambres de plomb dans la fabrication de cet acide. Je crois avoir résolu cet important problème aux points de vue pratique et scientifique. »

2. En 1848, SCHNEIDER termine la relation de ses expériences par les mots suivants : « Je crois n'avoir rien négligé pour parvenir à un résultat qui constitue un grand progrès dans la fabrication de l'acide sulfurique. Mon but principal était de construire un appareil qui puisse remplacer les chambres de plomb et les alambics de platine ; je l'ai parfaitement atteint. »

3. *E. P.*, 1846, 11.425.

4. *C. r.*, 1849, 29, 405. BLONDEAU se basait sur la présence d'acide sulfurique dans certains fleuves de l'Amérique signalée par BOUSSINGAULT. Ces fleuves se trouvent dans le voisinage de dépôts de sulfure de fer en combustion ; sous l'influence de la chaleur de combustion et en présence de sable argileux et de schistes, ces gaz sulfureux se transforment en acide sulfurique.

Digitized by Google

exercent sur le mélange d'acide sulfureux et d'oxygène, une action catalytique analogue à celle de la mousse de platine et du platine métallique. Ils remarquent en outre qu'un mélange d'oxydes de cuivre et de chrome est particulièrement actif. Ces expérimentateurs donnent déjà une explication exacte de l'action catalytique, en faisant voir que l'oxyde de cuivre et le peroxyde de fer, chauffés dans un courant d'anhydride sulfureux et en l'absence d'oxygène, fournissent de l'anhydride sulfurique et sont réduits à l'état d'oxydule de cuivre et d'oxyde ferreux noir ; mais, aussitôt que la réduction est terminée, la formation d'anhydride sulfurique cesse. Par contre, l'oxyde de chrome chauffé dans les mêmes conditions n'est nullement réduit et il ne se forme pas trace d'acide sulfurique.

Fig. 1. — Le Dr R. Knietsch.

Le cuivre métallique à l'état spongieux, et le mercure, n'exercent à la température ordinaire aucune action sur un mélange de 2 volumes de gaz sulfureux et 1 volume d'oxygène. Si l'on chauffe, il se forme dans le cas du cuivre, de l'oxyde, et alors seulement de l'acide sulfurique.

Les deux expérimentateurs font remarquer, en outre, qu'il n'est pas nécessaire que les gaz soient humides pour qu'il y ait formation d'anhydride sulfurique.

Ces importantes observations ont été le point de départ des travaux ultérieurs de Lunge sur l'action catalytique des résidus de grillage des pyrites, et du procédé étudié dernièrement par le Verein Chemischer Fabriken [1], de Mannheim, pour la préparation de l'acide sulfurique au moyen de ces résidus.

En cette même année 1852, Petrie trouve que le quartz agit comme substance cata-

1. *D. R. P.*, 107.995 et 108.446.

Digitized by Google

lytique à 300°, PLATTNER et REICH essaient d'employer le quartz au rouge, mais également sans succès.

Il est intéressant de remarquer que déjà à cette époque ROBB recommandait l'emploi d'oxyde de fer et de résidus de grillage comme substances de contact.

En outre, du quartz au rouge, PIRIA propose de remplacer le platine métallique par de la pierre ponce imbibée d'une solution d'un sel de platine.

En 1854, TORNTHWAITE [1], reprenant l'idée de JULLION, propose l'emploi de l'amiante platiné, ainsi que du bioxyde de manganèse indiqué par LAMING. En outre, il fait protéger à son nom les résultats acquis par WÖHLER et MAHLA en prenant un brevet anglais.

Les travaux d'Alfred TRUEMANN [2] se placent également dans cette période; celui-ci imprègne de l'argile avec une solution de chlorure de platine à l'état libre [3].

HUNDT [4], en 1854, fait passer les gaz de grillage dans une série de canaux constitués par des pierres siliceuses et chauffés par les gaz eux-mêmes. Il transforme ainsi en acide sulfurique la plus grande proportion possible d'anhydride sulfureux et utilise ensuite ces gaz par le procédé ordinaire [5].

SCHMERSAHL et BOUK [6] proposent en 1855 de préparer l'acide sulfurique en faisant passer un mélange d'anhydride sulfureux, d'air et de vapeur d'eau sur une substance de contact chauffée, d'absorber l'acide sulfurique formé et de répéter ces opérations jusqu'à ce que tout l'anhydride sulfureux soit transformé en acide sulfurique.

En outre de son célèbre procédé pour la préparation du chlore, Henry DEACON [7] fait breveter, en 1871, un procédé de préparation de l'acide sulfurique au moyen de sa substance de contact et particulièrement du sulfate de cuivre [8].

C'est ici que se termine la deuxième période du développement du procédé de contact. Comme la précédente, elle est caractérisée par le fait qu'elle s'est donné comme but la solution du grand problème du remplacement des chambres par des appareils basés sur l'emploi d'une substance de contact.

Ces recherches n'ont pas obtenu de succès pratique ; elles n'ont même pas permis de préparer l'acide sulfurique fumant à un prix assez bas pour lui permettre de soutenir la concurrence avec l'acide préparé par STARK par distillation de schistes contenant du sulfate de fer.

Nous arrivons ici à un point critique de l'histoire du procédé par contact, qui est marqué par les travaux de Clémens WINKLER. A la suite de ses recherches expérimentales sur la formation de l'acide sulfurique, WINKLER conclut que seul un mélange défini de 2 volumes d'anhydride sulfureux et 1 volume d'oxygène peut être complètement transformé en acide sulfurique et que tous les autres gaz, même l'oxygène en excès, exercent une influence nuisible sur le cours de la réaction. WINKLER prépare très simplement le mélange voulu en décomposant l'acide sulfurique hydraté ordinaire par l'action de la chaleur; il obtient ainsi du gaz sulfureux, de l'oxygène et de l'eau facile à éliminer. Par recombinaison des gaz, il prépare de l'anhydride sulfurique et par suite l'acide fumant.

Son travail, devenu célèbre, a été publié en 1875 dans le *Dingler's Polytechnisches Journal.* Bien qu'il soit très connu, nous en reproduirons les conclusions principales [9].

1. *E. P.*, 1854, 188.
2. *E. P.*, 1854, 982.
3. Le brevet anglais de TRUEMANN revendique l'emploi de platine ou d'oxyde de fer combiné avec celui de la pierre ponce ou d'autres matières poreuses pour la fabrication de l'acide sulfurique au moyen des gaz de grillage. Ce même brevet décrit en outre un procédé qui consiste à imprégner des substances poreuses avec des dissolutions de sulfates de fer, de cuivre, de chrome de manganèse, et à les chauffer au rouge pour chasser l'acide sulfurique et mettre l'oxyde actif en liberté.
4. *E. P.*, 1854, 16/2.
5. HUNDT croit qu'il suffit que les gaz de grillage traversent des tours à ruissellement (sans emploi de chambres) pour que la transformation en acide sulfurique s'effectue.
6. *E. P.*, 1855, 183.
7. *E. P.*, 1871, 753 et 1.682.
8. DEACON observe que la réaction s'effectue mieux lorsque l'on emploie un excès d'oxygène ou d'air; mais il fait remarquer que dans ce cas il est nécessaire de chauffer et de mettre en mouvement de plus grandes quantités de gaz.
9. WINKLER tire des expériences qu'il a effectuées les conclusions suivantes :

« Il ressort de ces essais de transformation de l'anhydride sulfureux en acide sulfurique dans différentes conditions que sur 100 parties d'acide sulfureux on en a transformé en acide sulfurique :

73,3 parties (en poids) en opérant avec un mélange d'anhydride sulfureux et d'oxygène purs;
47,4 — — — avec un mélange de gaz sulfureux pur et d'air;
11,5 — — — avec un gaz renfermant 4 à 5 vol. % de gaz sulfureux obtenu par combustion du soufre dans un courant d'air.

Ces résultats montrent que l'action de l'amiante platiné et des autres substances de contact est

Digitized by Google

Cette théorie sur les conditions de fabrication de l'acide sulfurique par contact était remarquable pour l'époque et particulièrement propre à expliquer tous les insuccès que l'on avait subis dans les essais d'utilisation des gaz de grillage des pyrites depuis la découverte de PHILLIPS. Les travaux de WINKLER eurent le plus grand retentissement et les travaux ultérieurs ont été dominés par sa théorie. Un procédé analogue fut trouvé, à peu près à la même époque, dans la fabrique de Messel et protégé par un brevet [1].

WINKLER a encore fait connaître la préparation d'une substance de contact pour laquelle il utilise l'action réductrice des formiates (*D. R. P.*, 4566 1878).

Les essais hardis de WINKLER permirent de réaliser industriellement la préparation de l'acide sulfurique par synthèse, essais qui avaient été vainement tentés jusqu'à ce moment. Un certain nombre de fabriques, la BADISCHE ANILIN-UND SODA-FABRIK entre autres, entreprirent cette fabrication en se basant sur ces travaux. Le monopole de STARK en Bohême pour la fabrication de l'acide fumant fut ainsi détruit. WINKLER a, de ce fait, droit à la reconnaissance de toutes les industries qui emploient cet acide.

Tous les travaux entrepris ultérieurement se sont inspirés des résultats acquis par WINKLER. C'est ainsi que dans un brevet pris dix ans après par HAENISCH et SCHRÖDER [2], ceux-ci proposent de remplacer l'oxygène pur par de l'air, en maintenant l'emploi du gaz sulfureux pur et, pour corriger l'influence de la dilution occasionnée par la présence de l'azote, d'opérer la réaction sous pression, afin, disent-ils, de rapprocher les molécules gazeuses. Ce procédé a été également appliqué à la BADISCHE ANILIN-UND SODA-FABRIK.

MESSEL [3] et LUNGE (Ellice CLARK) [4] proposent d'obtenir le mélange gazeux avec la composition voulue et d'éviter l'influence de l'azote en grillant les pyrites au moyen d'oxygène.

D'après leur nature même, aucun de ces procédés n'était susceptible d'entrer en concurrence avec le procédé des chambres, et ils devaient se limiter à la production d'acide sulfurique fumant.

Cependant l'industrie ne se lassa pas de chercher la solution du problème, quoiqu'il n'ait presque rien été publié sur ces travaux; WINKLER lui-même n'a pas publié le résultat des expériences entreprises dans ce sens. On sait cependant que LUNGE et WINKLER dans un important rapport sur le développement de la fabrication de l'acide sulfurique, fait à Hanovre il y a deux ans, estime qu'à la MULDENER HÜTTE, on est parvenu à transformer en acide sulfurique les 2/3 et au maximum les 3/4 du gaz sulfureux contenu dans les gaz de grillage. Ce résultat a été obtenu en s'inspirant de leurs recherches.

Le brevet pris par RATH [5] pour le traitement des gaz de grillage mélangés aux produits de la combustion ne renferme rien de bien particulier à signaler. RATH indique surtout comment l'on peut débarrasser les gaz de leur teneur en eau et en produits organiques incomplètement brûlés, tandis qu'il ne donne que peu de détails sur le procédé de contact lui-même. Il dit cependant que les gaz doivent traverser un cylindre porté au rouge et contenant la masse de contact; ces essais ne paraissent pas avoir été suivis de succès pratique.

II. — PURIFICATION DES GAZ.

D'après les connaissances pratiques et théoriques que l'on avait acquises, le problème de la transformation complète du gaz sulfureux obtenu par grillage des pyrites en acide sulfurique, apparaissait comme insoluble. Lorsque je commençai à étudier ce problème à la BADISCHE ANILIN-UND SODA-FABRIK, c'est cependant en me basant sur des considérations théoriques que j'admis la possibilité de le résoudre.

d'autant moins complète que la dilution du gaz sulfureux par des gaz indifférents est plus grande. Lorsqu'il y a un excès de gaz sulfureux ou d'oxygène dans le mélange, cet excès n'entre pas en réaction et n'intervient que pour diluer les gaz actifs. Même en employant du gaz sulfureux et de l'oxygène purs dans la proportion théorique on ne parvient à transformer en acide sulfureux que les trois quarts à peine de l'anhydride sulfureux présent.

« Il est bien connu que l'acide sulfurique anglais ordinaire est décomposé par la chaleur au rouge en anhydride sulfureux, oxygène et vapeur d'eau. Cette dernière peut être entièrement éliminée et il reste alors un mélange gazeux d'oxygène et de gaz sulfureux possédant exactement la composition nécessaire pour la formation d'anhydride sulfurique. On parvient de cette manière à éliminer toute action nuisible des gaz indifférents et ces produits de décomposition débarrassés de l'eau peuvent être recombinés par l'action d'une substance de contact. On obtient ainsi de l'anhydride sulfurique et tout le procédé se ramène à la transformation indirecte de l'acide sulfurique hydraté en anhydride sulfurique. »

1. *E. P.*, 1875, 18/9.
2. *D. R. P.*, 42.215.
3. *E. P.*, 1878. 1.828.
4. *E. P.*, 1888, 3.166.
5. *D. R. P.*, 22.118.

Digitized by Google

On sait que les gaz qui s'échappent des chambres de plomb contiennent toujours de l'oxygène, 6 volumes pour 100 environ. Il est évident que cet excès d'oxygène restera constant, soit que les gaz de grillage soient transformés au moyen des chambres de plomb, soit que l'on ait recours à une substance de contact et il n'est pas compréhensible que malgré un tel excès d'oxygène la réaction ne parvienne pas à être quantitative. Cette question fut étudiée expérimentalement avec des gaz très dilués obtenus en mélangeant du gaz sulfureux pur avec un excès d'air; on établit ainsi que dans certaines conditions la réaction arrive à s'accomplir d'une façon presque quantitative. Ces essais montrèrent d'une manière évidente que la dilution du mélange même considérable, au moyen d'air, n'exerce presque aucune influence sur la transformation de l'anhydride sulfureux présent en anhydride sulfurique. Il parut même que la transformation était d'autant plus complète que le mélange contenait un plus grand excès d'oxygène par rapport à la quantité de gaz sulfureux, c'est-à-dire qu'il était plus dilué.

Ces résultats montraient nettement qu'il était nécessaire de contrôler l'exactitude des idées admises jusqu'à ce jour sur l'influence défavorable de la dilution des gaz pour l'accomplissement de la réaction.

Les essais furent repris, et pour se mettre dans des conditions aussi proches que possible de la pratique, on opéra sur les gaz de grillage eux-mêmes. Dans ce but, ces gaz furent amenés dans le laboratoire au moyen d'une longue conduite en plomb. Cette conduite agissait elle-même pour débarrasser le gaz de la plupart des impuretés entraînées: cendres, poussières, etc. En outre, les gaz étaient aspirés à travers plusieurs flacons contenant de l'acide sulfurique avant de pénétrer dans le tube contenant la substance de contact.

Les résultats ainsi obtenus étaient presque aussi satisfaisants que ceux fournis par le mélange artificiel ; fait très encourageant en lui-même.

Bien que ces essais aient été prolongés plusieurs jours en utilisant la même masse de contact, l'activité de celle-ci ne parut pas diminuer. L'espoir de parvenir à produire l'acide sulfurique directement au moyen des gaz de grillage avec un rendement presque quantitatif paraissait être justifié par les faits.

En conséquence, les essais furent repris en opérant en grand. On s'aperçut bientôt que la substance de contact ne conservait pas son activité et qu'après un assez long usage elle devenait absolument inactive. On purifia les gaz, non pas comme dans les essais de laboratoire, mais en les faisant passer sur des filtres secs constitués par du coke et de l'amiante de façon à obtenir des gaz aussi purs qu'il est possible de le faire industriellement. Le résultat définitif fut le même; les essais en grand durent être considérés comme ayant échoué.

Bien que la confiance dans la réussite des essais fût fortement ébranlée par cet insuccès imprévu, les essais de laboratoire furent repris dans le but de rechercher la cause de l'inactivité de la substance de contact au bout de quelque temps de service.

Ces essais démontrèrent que certaines substances possèdent la propriété curieuse d'influencer considérablement l'action du platine lors même qu'elles n'existent qu'en très petites quantités. L'arsenic, le mercure et le phosphore[1] se rangent parmi ces substances nuisibles tandis que l'antimoine, le bismuth, le plomb, le fer, le zinc et les autres substances que l'on rencontre habituellement dans les gaz de grillage n'exercent pas d'action particulièrement nuisible. Ils ne deviennent gênants que lorsque leur quantité est suffisante pour envelopper la substance de contact et réduire sa surface de contact avec les gaz. L'action nuisible de l'arsenic seul est si considérable qu'il suffit que sa proportion atteigne 1 à 2 % de la quantité de platine, contenue dans la substance de contact, pour rendre celle-ci tout à fait inactive. Ces expériences ont démontré d'une façon irréfutable que certains corps exercent sur le procédé par contact une action spécifique, on pourrait presque dire « vénéneuse ». Dès ce moment, la question se posait de savoir si les gaz de grillage employés contenaient encore de petites quantités de pareilles substances, alors même qu'ils avaient subi la purification déjà décrite.

Il fut bientôt possible d'établir effectivement que les fumées blanches, non condensables, d'acide sulfurique que renferment ces gaz contiennent de petites quantités d'arsenic. Bien que la cause des insuccès éprouvés fût connue dans une certaine mesure, le moyen d'y remédier était loin d'être trouvé par ce fait, car jusqu'à ce moment, la condensation complète de ces fumées blanches était considérée par les spécialistes les plus distingués comme impossible industriellement[2].

1. Par un examen plus approfondi de l'action nuisible du phosphore on a démontré que celle-ci n'était attribuable qu'à une certaine teneur en arsenic.

2. Voici ce que dit SCHNABEL à ce sujet dans son ouvrage *Lehrbuch der allgemeinen Hüttenkunde*, Berlin, 1890, 500.

Dispositifs pour recueillir les poussières et fumées métalliques. — Ces dispositifs sont basés sur

Digitized by Google

Quoique la confiance dans le succès final fût très affaiblie par la rencontre de difficultés si multiples, la solution du nouveau problème qui se présentait fut abordée avec une nouvelle énergie. Il s'agissait de séparer entièrement toutes les impuretés contenues dans les gaz provenant du grillage des pyrites, afin d'obtenir finalement un mélange de gaz absolument purs, contenant uniquement du gaz sulfureux, de l'oxygène et de l'azote.

Pour atteindre ce but on entreprit de nombreuses séries d'essais qui entraînèrent de grandes dépenses de temps, d'argent et d'énergie. L'on peut dire sans exagération que les problèmes que l'on a dû résoudre pour arriver à la révolution accomplie aujourd'hui dans l'industrie de l'acide sulfurique se rangent parmi les plus difficiles qui se soient posés à une industrie nouvelle. L'application du procédé a exigé plusieurs années d'efforts et de recherches avant que l'on puisse considérer la purification des gaz comme certaine. Le problème était d'autant plus difficile que l'on avait à combattre un ennemi pour ainsi dire invisible et que chaque méprise entraînait une détérioration de l'installation et une diminution sensible dans le rendement. Le résultat de ces travaux [1] a été de démontrer que l'on peut débarrasser les gaz obtenus par grillage de la pyrite de toutes les impuretés qui les accompagnent en les soumettant à un traitement approprié qui consiste à les refroidir et à les mettre en contact intime et prolongé avec de l'eau ou de l'acide sulfurique. Ce traitement est répété jusqu'à ce qu'un examen optique et chimique des gaz démontre qu'ils sont absolument exempts de toute impureté nuisible. Pour le résultat final la manière dont on produit le contact intime des gaz avec les liquides purificateurs est sans importance. On a employé avec le même succès des lavages répétés ou des filtrations humides ou même une combinaison de ces deux procédés.

Nous citerons seulement quelques-unes des difficultés que l'on rencontra dans l'adaptation du procédé au travail industriel.

Pour obtenir de bons résultats, on reconnut qu'il était nécessaire de refroidir les gaz lentement. C'est un phénomène remarquable et jusqu'ici insuffisamment expliqué qui motive cette précaution : les fumées blanches d'acide sulfurique sont beaucoup plus difficiles à condenser, lorsque les gaz ont été refroidis rapidement que dans le cas où ils l'ont été lentement.

Dans ce but on employa de longues conduites en fer refroidies par l'air. L'acide sulfurique contenu dans les gaz provenant du grillage de pyrites sèches contenant plus de 90 % d'anhydride, on supposait que l'emploi de telles conduites ne pouvait exercer aucune influence fâcheuse sur la marche du procédé. En effet, un acide d'une telle concentration n'attaque que très faiblement le fer et avec dégagement d'anhydride sulfureux, lequel ne saurait être nuisible.

Bien que les gaz fussent entièrement débarrassés de toutes les impuretés mécaniquement entraînées et que l'essai optique n'y décelât plus la moindre trace d'impureté nuisible, afin de procéder en toute sûreté on les purifia à nouveau en les filtrant à travers un tissu humide utilisant ainsi le principe appliqué dans les filtres-presses. Malgré toutes ces précautions, l'activité de la substance de contact diminuait d'une façon lente mais évidente. Ce n'est que par l'analyse de l'amiante platiné devenu inactif que l'on put s'assurer de la présence d'arsenic. On acquit la certitude que ces traces d'arsenic provenaient de l'action de l'acide sulfurique condensé sur le métal des conduites servant à refroidir les gaz, et qu'à leur sortie ces gaz contenaient un composé arsénié gazeux, vraisemblablement de l'hydrogène arsénié.

Le dispositif de refroidissement des gaz fut modifié de telle façon que l'acide sulfurique condensé ne puisse se trouver en contact avec des parties métalliques en fer et, à partir de ce moment, la substance de contact conserva intégralement son activité. Contrairement à l'opinion admise jusqu'à ce jour, l'action de l'acide sulfurique concentré sur le fer fournit non seulement de l'anhydride sulfureux, mais aussi de petites quantités d'hydrogène ; ce fait seul peut expliquer la formation d'hydrogène arsénié.

Dès ce moment, la plus grande difficulté que l'on ait eu à vaincre dans l'application industrielle du procédé par contact était résolue. Mais ce n'était pas encore la dernière. En essayant d'employer le procédé sur une plus grande échelle, il se présenta de nouveaux troubles dans la purification des gaz pour des raisons presque aussi énigmatiques et aussi inattendues que celles que l'on vient de voir.

le refroidissement, la filtration, le lavage, le contact avec de grandes surfaces, la diminution de vitesse, le changement brusque de direction du courant gazeux.

On a même fait des essais avec l'emploi d'électricité à haute tension.

Ni par l'emploi des moyens cités plus haut, ni par leurs combinaisons les plus variées on n'a pu parvenir jusqu'ici à obtenir une séparation complète des corps entraînés par les fumées métallurgiques. Il reste de ce côté un large champ ouvert à l'esprit d'invention.

1. *D. R. P.*, 113.933 ; 22/7.98.

Digitized by Google

Lorsque l'on pousse à fond le grillage des pyrites, il se forme des fumées qui résistent à tous les essais de condensation Après de longues recherches, on se convainquit que ces fumées étaient dues à de très petites quantités de soufre non brûlé. Ce soufre est excessivement difficile à condenser, de même que les vapeurs d'acide sulfurique refroidies rapidement. On peut se demander en quoi ce soufre peut être nuisible, puisque, dans la suite des appareils, il sera brûlé et transformé en gaz sulfureux, puis en anhydride sulfurique. La raison qui rend indispensable son élimination, c'est que ces vapeurs de soufre ont été reconnues renfermer de petites quantités d'arsenic.

On a remédié radicalement à cet inconvénient en mélangeant les gaz de grillage encore chauds, ce qui assure la combustion des dernières traces de soufre. Ce mélange est effectué le plus avantageusement par insufflation de vapeur d'eau ; ce procédé n'a pas seulement cet avantage d'assurer la combustion totale du soufre, l'acide sulfurique riche en anhydride qui se trouve sous forme de vapeurs dans les gaz est dilué par cette arrivée de vapeur d'eau. En conséquence il ne se condense plus dans les conduites en fer et ne donne plus lieu à la formation d'hydrogène arsénié ; en outre, en raison de sa faible concentration, il ne détruit plus les réfrigérants principaux qui sont en plomb. En dehors de ces avantages, qui ne sont pas négligeables, l'injection de vapeur d'eau empêche l'obstruction des conduites et des appareils de refroidissement en évitant la formation d'incrustations dues à la poussière entraînée.

La Société Aktiengesellschaft für Zinkindustrie, anciennement Wilhelm Grillo et Schröder, a pris deux brevets[1] pour la régénération de la substance de contact devenue inactive. Ces procédés partent du principe qu'il est pratiquement impossible d'éliminer toutes les impuretés contenues dans les gaz. L'un de ces procédés propose d'employer un sel soluble comme support de la substance active, ce qui permet de récupérer le platine devenu inactif; l'autre propose de revivifier la substance de contact devenue inactive en la soumettant à l'action du chlore gazeux.

III. — Refroidissement.

Nous arrivons ici à l'un des plus importants principes du procédé de contact, l'élimination de l'excès nuisible de chaleur dégagée par la réaction.

On sait que la formation d'anhydride sulfurique est accompagnée d'un dégagement de chaleur.

$$SO^2 + O = SO^3 \text{ gazeux} + 22^{Cal.},600.$$

Jusqu'à ces derniers temps on n'avait accordé qu'une faible attention à ce dégagement de chaleur considérable qui accompagne la formation d'acide fumant. Cependant, dans son ouvrage *Handbuch der Soda-Industrie*, Lunge propose de ne chauffer les gaz (gaz sulfureux pur et air) qu'à la température nécessaire pour que la réaction s'accomplisse et de se contenter de protéger autant que possible contre le refroidissement la partie de l'appareil où s'effectue la réaction. Cette dernière est garnie de boules en argile platinée, comme un appareil de Deacon pour la production du chlore. Mais comme il s'agit de traiter des gaz renfermant environ 25 % en volume de gaz sulfureux, on ne peut appliquer ces conclusions à des mélanges obtenus par grillage de pyrites et trois ou quatre fois plus dilués. On admettait donc qu'il était non seulement nécessaire de protéger les appareils contre le refroidissement, mais de les chauffer à la température du rouge.

En conséquence, les premiers appareils de contact que nous avons construits comprenaient des dispositifs de chauffage. Dans le but de restreindre les quantités d'amiante platiné nécessaires, on employa des tubes verticaux pas trop larges pour contenir la substance de contact. L'expérience montra qu'avec de pareils tubes l'amiante platiné peut être réparti beaucoup plus régulièrement que lorsqu'on emploie des tubes horizontaux d'un grand diamètre. L'appareil à contact se composait d'un faisceau de tubes en fer étroits dont la partie inférieure contenait la substance de contact. Le dessin ci-joint, extrait de notre brevet, rend compte de cette disposition.

L'un de ces appareils ayant été mis en fonctionnement à la température du rouge faible comme d'ordinaire, on constata avec étonnement que, lorsque l'on remplaçait les gaz chauds du foyer inférieur par un courant d'air froid passant entre les tubes, non seulement le rendement augmentait, mais on pouvait accélérer beaucoup la vitesse du courant de gaz à transformer. Le courant d'air froid avait eu pour résultat d'abaisser considérablement la température des appareils.

Cette expérience montrait nettement la marche à suivre[2] pour obtenir un travail

1. *D. R. P.*, 115.333 ; *D. R. P.*, 102.244.
2. *D. R. P.*, 113.932, 3/6.98.

Digitized by Google

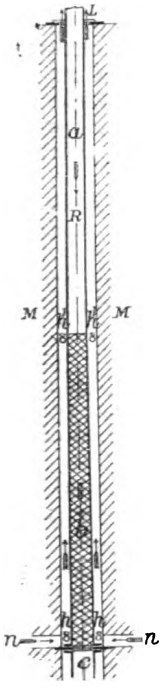


Fig. 2.

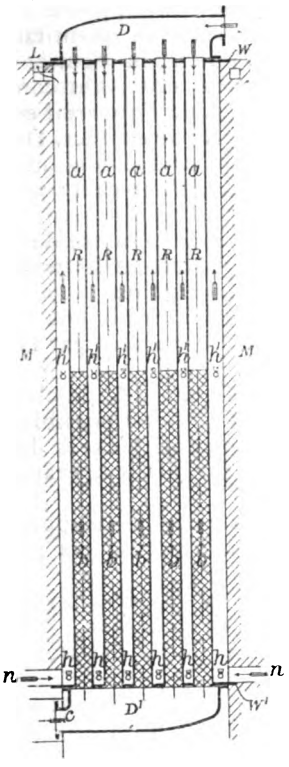


Fig. 3.

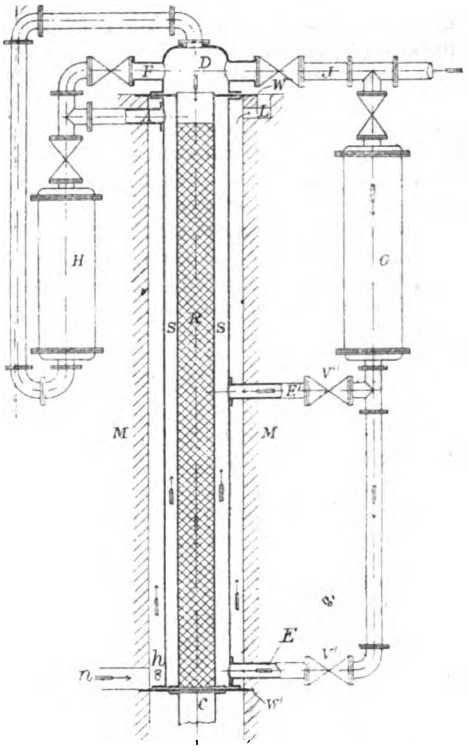


Fig. 4.

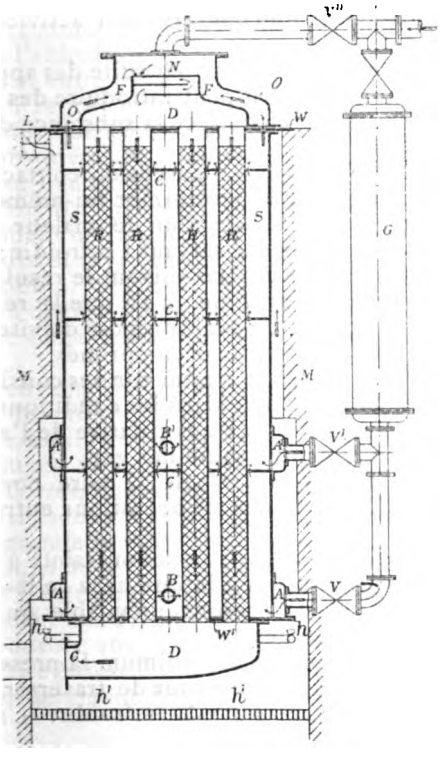


Fig. 5.

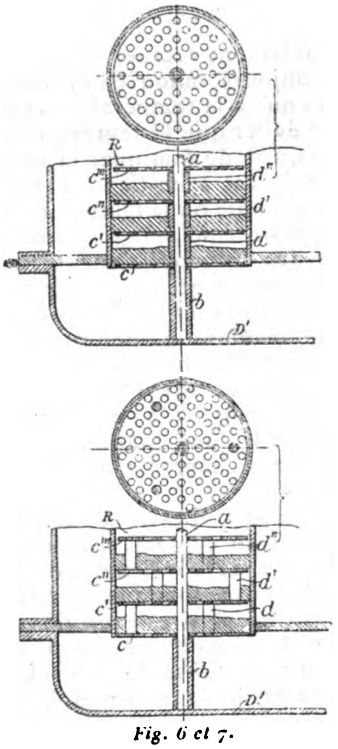


Fig. 6 et 7.

***Figures** 2, 3, 4, 5, 6 et 7.* — **Coupe des appareils de la Badische Anilin und Sodafabrik pour la fabrication de l'acide sulfurique fumant.**

Digitized by Google

rationnel des appareils, et cette marche était absolument opposée à celle que l'on avait cru être logique jusqu'à ce jour. Pour obtenir une réaction quantitative et une production maximum, les appareils devaient être refroidis d'une façon régulière.

Avec un appareil de ce genre on opère comme suit : On commence par chauffer le four froid au moyen des foyers *h* et *h'*, et aussitôt que l'appareil est en marche, on éteint le foyer *h* et dirige un courant d'air froid sur la masse de contact. De cette façon on obtient d'une part le refroidissement de celle-ci et d'autre part le courant d'air chaud, à mesure qu'il s'élève, échauffe les gaz froids qui arrivent dans l'appareil ; cette action est continuée et complétée par le foyer *h'*.

On voit aisément que les couches supérieures de la masse de contact ne parviennent qu'au rouge faible, et qu'à mesure que les gaz progressent ils trouvent une température de plus en plus favorable à l'accomplissement de la réaction.

Cette disposition des appareils et ce mode de travail ont été conservés plusieurs années ; ils permettent d'estimer la température directement par l'observation du faisceau de tubes sans recourir à l'emploi d'un pyromètre.

Des études ultérieures ont démontré que les quantités de chaleur que l'on peut enlever sans nuire à la réaction sont si importantes qu'il est possible d'employer les gaz de grillage eux-mêmes comme moyen de refroidissement. L'excès de chaleur dégagé par la réaction est ainsi directement utilisé à porter ces gaz à la température nécessaire pour que la réaction s'effectue.

Ce principe caractérise plusieurs modifications de notre appareil décrites dans notre brevet allemand, tels sont par exemple les appareils représentés par les figures 2, 3, 4, 5, 6 et 7.

Un brevet de la Société Hoechster Farbwerke [1] décrit un autre procédé qui utilise la chaleur entraînée par les gaz sortant de l'appareil à contact.

Si nous examinons de plus près les conséquences du refroidissement nous reconnaissons qu'il possède quatre avantages essentiels.

1° Une surchauffe des appareils est évitée et l'on maintient une température qui garantit l'obtention du plus grand rendement possible, c'est-à-dire 96 à 98 % du rendement théorique.

2° Les appareils en fer ayant à supporter des températures moins élevées résistent plus longtemps à l'oxydation.

3° La substance de contact n'est pas surchauffée et elle conserve son activité pendant plusieurs années.

4° La capacité de production de la substance de contact et par suite des appareils est considérablement accrue, et portée à son maximum, car l'on peut introduire des quantités de gaz toujours renouvelées sans que l'appareil se surchauffe et la substance de contact est maintenue à la température la plus favorable.

Pour éviter que la température ne s'élève trop dans les appareils de contact, il n'est plus nécessaire de diminuer la vitesse du courant gazeux à transformer lui-même, comme cela était le cas avec l'ancien procédé. On régularise l'absorption de chaleur en faisant varier la quantité ou la température initiale du courant de gaz servant à refroidir ; on peut encore choisir le point le plus convenable pour l'entrée de ces gaz suivant le résultat désiré.

Une des caractéristiques essentielles du nouveau procédé, c'est que la réaction est effectuée sans compression des gaz. On doit rappeler que l'on avait proposé d'éviter l'action de la dilution par les gaz inertes en employant des gaz fortement comprimés.

Cette manière d'opérer que l'on avait proposée en se basant sur des considérations théoriques de l'époque est sans portée pratique. Si l'on opère dans les conditions voulues, on arrive sans aucune difficulté à une transformation presque quantitative de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique, sans recourir à la compression des gaz.

Ce fait est d'une grande importance, étant donné qu'il s'agit de faire concurrence au procédé des chambres, il est donc nécessaire d'éviter toutes les opérations entraînant de grands frais.

D'autre part, il est absolument indispensable que les gaz soient contraints à traverser la substance de contact elle-même et à se trouver en contact intime avec celle-ci. Etant donné le peu de consistance de l'amiante platiné, il est presque inévitable qu'il ne se tasse et n'oppose alors une grande résistance au passage des gaz.

Il était nécessaire d'imaginer un dispositif qui abaisse au minimum la pression de la substance de contact sur elle-même sans que les gaz puissent éviter de traverser la masse de contact ; les tubes de contact devaient être en outre faciles à refroidir. L'appareil [2] représenté par la figure 5 remplit toutes ces conditions.

1. *D. R. P.*, 105.876.
2. *D. R. P.*, 119.059, 23/7.98.

Digitized by Google

La substance de contact est étalée sur des disques en tôle perforée (fig. 6 et 7); le tube de contact porte une tige en fer ronde placée suivant son axe, les disques sur lesquels est disposée la substance de contact sont enfilés sur cette tige. Pour détruire les effets de la pression des disques les uns sur les autres, on interpose entre deux disques successifs un petit tronçon de tuyau également enfilé sur la tige centrale; on peut encore munir les disques de petits pieds; par ces deux moyens la pression des éléments est entièrement reportée sur le fond des appareils. Le courant gazeux n'a plus qu'à vaincre la résistance opposée par la substance de contact elle-même, et comme celle-ci est très faible, la circulation des gaz peut s'effectuer au moyen d'appareils mécaniques d'un travail très économique.

Ce mode de remplissage des tubes de contact a le grand avantage de permettre d'égaliser la résistance au passage des gaz de tous les tubes. Et même dans le cas où l'appareil comprend un grand nombre de tubes pareils, il offre la garantie la plus absolue d'une égale répartition des gaz, et par suite les conditions les plus favorables à l'accomplissement de la réaction.

IV. — Absorption.

L'anhydride sulfurique étant obtenu, nous arrivons à la question du meilleur procédé à employer pour l'absorber et le séparer des gaz qui le contiennent.

On sait que l'anhydride possède une affinité beaucoup plus considérable pour l'eau que pour l'acide sulfurique concentré; ce fait est d'ailleurs rendu évident par la comparaison des quantités de chaleur dégagées dans les deux cas [1].

En conséquence, le procédé qui semble le plus naturel c'est de disposer une série d'appareils d'absorption dans lesquels la concentration de l'acide diminue à mesure que l'on avance dans le sens du courant gazeux. De telle sorte que les appareils les plus éloignés du point d'arrivée des gaz renfermeraient soit de l'eau, soit de l'acide sulfurique des chambres ou un autre acide étendu, tandis que des premiers appareils s'écoulerait de l'acide soit fumant soit à l'un des degrés de concentration en usage dans l'industrie.

Contrairement à toutes les vraisemblances, ce mode d'absorption n'est pas le plus facile à réaliser. On éprouve de grandes difficultés à absorber complètement l'anhydride sulfurique au moyen d'acide étendu ou d'eau, et les gaz à leur sortie de l'appareil, renferment encore des quantités sensibles de fumées blanches difficilement condensables, ce qui entraîne des pertes.

On a reconnu que l'acide sulfurique n'est capable d'absorber instantanément et complètement l'anhydride, que lorsque sa concentration est comprise dans certaines limites très étroites, entre 97 et 98 °/₀ d'H^2SO^4.

Si l'on représente par une série de courbes (fig. 8) les variations des propriétés de l'acide sulfurique avec la concentration, on remarque que toute une série de changements dans les propriétés de l'acide coïncident avec la concentration critique indiquée.

A cette concentration correspond le sommet de la courbe des points d'ébullition. Lorsque l'on distille un acide moins concentré, il passe de l'eau et de l'acide étendu jusqu'au moment où la concentration de 98 1/3 d'H^2SO^4 pour °/₀ est atteinte; à ce moment, cet acide distille avec une concentration constante, à 317° environ, absolument comme un composé défini.

Si l'on distille un acide plus concentré (à droite du sommet de la courbe), il distille d'abord de l'anhydride, jusqu'au moment où cette même concentration de 98 1/3 °/₀ est atteinte.

Les tensions de vapeur des différents acides, mesurées à 100° dans le vide, par exemple, montrent également un minimum à peine perceptible avec les moyens ordinaires, mais qui ressort nettement de l'examen de la courbe.

La densité de l'acide hydraté atteint son maximum [2] pour cette même concentration. Ce point correspond donc à la contraction maximum de l'acide sulfurique.

La résistance électrique commence soudainement à croître en ce point pour se diriger avec une grande rapidité vers un maximum correspondant à l'acide monohydraté.

L'attaque du fer par les acides de différentes concentrations est en relation avec leur résistance électrique; elle s'abaisse et est faible pour la concentration indiquée, ce qui a naturellement une grande importance pour la durée des appareils.

Le pouvoir absorbant d'un acide d'une telle concentration est si considérable qu'il suffit de faire passer un fort courant de gaz dans un seul appareil à absorption pour le dépouiller entièrement de l'anhydride sulfurique qu'il entraîne, à la condition de maintenir

1. La combinaison d'un kilogramme d'anhydride sulfurique avec une grande quantité d'eau dégage 500 Cal. environ, tandis que la dissolution de la même quantité d'anhydride dans une grande quantité d'acide à 66° Bé ne dégage que 300 Cal.

2. 1,8409 à 15° d'après Lunge et Naef.

Digitized by Google

sa concentration constante par une addition continuelle d'eau ou d'acide sulfurique étendu; on a alors un écoulement continu d'acide de 97 à 99 °/₀ [1].

Pour la préparation d'acide fumant, il est nécessaire de disposer un ou plusieurs appareils d'absorption à la suite du premier. On constate des phénomènes très remarquables pendant cette opération.

Les récipients en fonte sont parfaitement propres à la préparation d'acide sulfurique hydraté, car ils résistent très bien à l'action de cet acide ; par contre, ils ne peuvent être utilisés pour la préparation de l'acide fumant, bien qu'ils ne soient que peu attaqués, car ils présentent l'inconvénient très grave de se fendre. Ce phénomène peut même être subit, et il est souvent accompagné d'une forte détonation ; il est causé par la diffusion de l'acide fumant dans les pores de la fonte, cet acide commence là son action destructive. Sous l'influence réductrice du métal, il se forme du gaz sulfureux et de l'acide sulfhydrique, et même du gaz carbonique aux dépens du carbone de la fonte, les points critiques de ces gaz étant assez bas, ils acquièrent de fortes pressions dans l'intérieur du métal lui-même. Si l'on fragmente un morceau d'une pareille fonte, on reconnaît nettement le gaz sulfureux et l'hydrogène sulfuré à leur odeur, et l'on observe un dégagement gazeux si l'on plonge les fragments dans un liquide convenablement choisi.

Contrairement à la fonte, le fer malléable est assez fortement attaqué par les acides faibles ou fumants jusqu'à l'acide fumant à 27 °/₀ de SO^3. Cette attaque s'explique scientifiquement par l'augmentation de la conductibilité électrique de tels acides.

Si l'on jette un coup d'œil sur la courbe représentant les variations de la conductibilité avec la concentration de l'acide, on voit que celle-ci, après avoir subi un minimum correspondant à l'acide monohydraté, s'élève à nouveau pour atteindre un maximum correspondant à l'acide fumant de 10 à 15 °/₀ SO^3 environ et s'abaisse finalement à des valeurs excessivement petites pour les acides plus concentrés.

L'action corrosive sur le fer et le zinc subit des variations sensiblement identiques, ainsi que cela ressort de l'examen de la courbe figurative.

C'est ainsi que le fer malléable est en pratique tout à fait passif contre l'action d'acide fumant à 27 °/₀ SO^3, et l'on peut employer des appareils en fer pendant de longues années sans remarquer aucune attaque sensible.

Nous avons basé, sur ces observations, un procédé pour la préparation d'acide fumant presque absolument exempt de fer [2].

L'acide sulfurique possède encore une série de propriétés intéressantes pour l'industriel et le théoricien, que les courbes annexées mettent en évidence.

Les remarquables travaux de Rudolf Weber ont établi que l'anhydride sulfurique absolument pur, est liquide à la température ordinaire, et qu'il fond à 17°,7 C [3]. Lorsque l'anhydride absorbe de petites quantités d'eau, son point de fusion augmente pour atteindre le maximum de 27° correspondant à 85 °/₀ SO^3 libre. Ces données ne se rapportent qu'à des mélanges fraîchement préparés; ils se polymérisent au bout de quelque temps, et ne sont plus susceptibles de fondre, car, dans cet état, ils se subliment directement à haute température en se transformant dans la modification ordinaire.

Si nous continuons la dilution, le point de fusion s'abaisse pour atteindre entre 0 et 2° un minimum correspondant à 60-65 °/₀ de SO^3 ; il augmente de nouveau jusqu'à un maximum de + 36° C représentant le point de fusion de l'acide pyrosulfurique $H^2SO^4 + SO^3$. Ce maximum est intéressant par lui-même, car il coïncide assez exactement avec la plus grande densité, la plus grande viscosité et une dépression sensible dans la courbe des hauteurs d'ascension dans un tube capillaire.

Par de nouvelles dilutions, nous arrivons aux acides corrodant le fer et possédant un point de fusion minimum de 12°; les courbes représentant la conductibilité électrique, l'action corrosive sur les métaux et la température de fusion coïncident assez exactement pour ces acides. Si l'on prend une dilution correspondant au monohydrate H^2SO^4, la courbe se relève pour atteindre + 10° ; une nouvelle dilution fournit l'acide à 66° Bé commercial représenté par l'hydrate $2H^2SO^4 + H^2O$ pour lequel la courbe atteint un minimum de — 35°. La courbe se relève pour atteindre + 8° point de fusion de l'hydrate $H^2SO^4 + H^2O$ pour s'abaisser ensuite au-dessous de — 50°, elle commence à se relever avec l'acide à 30 °/₀ H^2SO^4, et à partir du point de fusion de l'acide à 20 °/₀, elle se dirige en ligne presque droite vers 0°. (D'après Thilo, il existe un maximum correspondant à l'acide à 57 °/₀, $H^2SO^4 + 4\,H^2O$.)

On doit remarquer que chacun des sommets de la courbe en question correspond à un

1. *Pat. Anm.*, B. 28.724 de la Badische Anilin und Sodafabrik.
2. *Pat. Anm.*, 28.290 de la Badische Anilin und Sodafabrik.
3. R. Weber a trouvé 14°,8 C. comme point de fusion en ne plongeant pas le thermomètre dans le liquide. En prenant cette précaution on trouve le point constant 17°,7 C.

Digitized by Google

hydrate défini, se solidifiant seul à la température correspondante, tandis qu'aux dépressions, correspondent des mélanges de deux hydrates voisins qui se séparent par cristallisation. Si l'on analyse les cristaux obtenus en partant d'un de ces mélanges d'hydrates, on leur reconnait une composition correspondant au maximum voisin. LUNGE [1] a basé sur ce phénomène un procédé de préparation de l'acide monohydraté ; on pourrait obtenir par la même méthode les hydrates correspondants aux autres sommets de la courbe, méthode susceptible aujourd'hui encore d'applications industrielles.

La courbe figurant les variations de la chaleur spécifique avec la concentration, est également digne de remarque; elle s'abaisse constamment jusqu'à l'acide fumant à 20 %, point à partir duquel elle se relève pour atteindre finalement la valeur élevée de 0,77 correspondant à l'anhydride sulfurique SO^3.

Par contre, les chaleurs de dissolution des acides sulfureux et sulfurique dans une grande quantité d'eau sont sensiblement constantes, ce qui semble démontrer que la formation des différents hydrates dégage à peu de chose près la même quantité de chaleur.

Si l'on fait écouler des volumes égaux d'eau et d'acides à différentes concentrations, on obtient quelques résultats intéressants en comparant les durées d'écoulement. L'eau et l'anhydride sulfurique possèdent presque la même fluidité. Le plus haut point de la courbe correspond à l'acide de densité maximum, un deuxième point plus bas à l'hydrate $H^2SO^4 + H^2O$.

La hauteur d'ascension dans un tube capillaire diminue avec la concentration de l'acide ; on remarque deux petits sommets, correspondant l'un à l'hydrate $H^2SO^4 + H^2O$, l'autre à la densité maximum.

On voit par ces exemples que l'acide sulfurique possède des propriétés très diverses suivant sa concentration ; il est particulièrement propre à devenir l'objet d'études approfondies.

Le phénomène de la variation du point de fusion est un exemple remarquable auquel on peut appliquer la théorie des mélanges eutectiques. Les relations entre la conductibilité électrique et l'action corrosive sur les métaux, les variations de la chaleur spécifique, de la chaleur de dissolution, de la densité, sont susceptibles d'être étudiées de la façon la plus exacte et de fournir des résultats d'un grand intérêt.

Plusieurs de ces propriétés permettent de baser des méthodes d'analyse pour déterminer la concentration de l'acide, méthodes d'une grande importance pratique car elles permettent d'éviter l'emploi de la balance et ne présentent pas l'inconvénient de se baser sur le poids spécifique, lequel induit fréquemment en erreur.

V. — Théorie du procédé de contact.

Nous allons étudier ici d'une façon plus détaillée, la réaction qui s'accomplit lors de la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé de contact. Dans ce but, nous exposerons tout d'abord les résultats de quelques expériences fondamentales.

Si nous examinons la marche de la réaction lorsque l'on emploie un gaz de grillage contenant, en outre de l'azote, les proportions théoriques de gaz sulfureux et d'oxygène et que nous fassions varier la température et l'intensité du courant, nous reconnaissons que dans ces conditions il n'est pas possible en pratique d'obtenir une transformation quantitative de l'anhydride sulfureux en anhydride sulfurique. La marche de la réaction est représentée par les courbes S et S' de la fig. 9 qui montrent que suivant l'intensité du courant gazeux, la transformation maximum a été dans l'un des cas de 77-78 %, dans l'autre de 90-91 % en opérant à 430°. Un mélange de gaz sulfureux et d'oxygène purs, en l'absence de gaz indifférent se comporte d'une façon tout à fait analogue, et la transformation quantitative ne peut être réalisée (courbe S").

Si l'on opère avec un mélange gazeux, contenant l'un des deux gaz, oxygène ou anhydride sulfureux en excès, on obtient une combinaison sensiblement quantitative de l'un des gaz avec celui qui est en excès. Le gaz en excès agit par sa masse pour favoriser la réaction.

La formation d'anhydride sulfurique par le procédé de contact est donc d'autant plus facile à réaliser que le mélange gazeux renferme une plus forte proportion d'oxygène par rapport à la quantité de gaz sulfureux qu'il contient. L'azote n'a aucune influence sur la réaction [2].

Examinons maintenant le cas d'un mélange gazeux tel que celui que l'on obtient

1. *D. R. P.*, 24.402.

2. En conséquence, la formule $SO^2 + O = SO^3$ n'exprime pas exactement la composition du mélange gazeux le plus favorable. Il est préférable d'écrire $2SO^2 + nO^2 = 2SO^3 + (n-1)O^2$ dans laquelle *n* ne doit pas être plus petit que 2.

Digitized by Google

industriellement par le grillage des pyrites; ce gaz renferme l'anhydride sulfureux et l'oxygène dans un rapport correspondant à peu près à $2SO^2$ pour $3O^2$, c'est-à-dire qu'il se compose de 7 vol. % de gaz sulfureux, 10 vol. % d'oxygène et 83 vol. % d'azote. Si nous faisons passer ce mélange dans un tube de porcelaine vide, chauffé régulièrement, nous constatons dans ces conditions qu'il y a à certaines températures une faible formation d'anhydride sulfurique.

Le résultat de cette expérience est représenté graphiquement par la courbe P de notre dessin.

Nous avons poursuivi ces essais en remplissant le tube de porcelaine avec une substance de contact platinée, de l'amiante[1] par exemple; ces essais ont été effectués en faisant varier la température. Au-dessus de 200° apparaissent déjà les premières traces d'anhydride sulfurique. La vitesse de la réaction augmente rapidement à mesure que la température s'élève, si bien que vers 380-400°, presque tout le gaz sulfureux est transformé. De 400 à 430°, la réaction reste sensiblement complète et l'on peut atteindre 98 à 99 % du rendement théorique, mais si l'on continue à élever la température il survient une décomposition très nette de l'anhydride sulfurique en ses composants, la courbe s'abaisse mais pas aussi rapidement qu'elle ne s'était élevée. A 700-750° on a encore 60 à 50 % du gaz sulfureux transformé, et ce n'est que vers 900-1000° que la courbe indique qu'il n'y a plus de réaction décelable entre les deux gaz.

Si nous reprenons ces essais dans les mêmes conditions en employant une plus petite quantité de substance de contact, ou, ce qui revient au même, en faisant passer un courant gazeux plus intense, nous obtenons une série de courbes 2, 3, 4, 5, 6, dont les branches de droite et de gauche possèdent un aspect différent. Tandis que les branches de gauche qui représentent la formation de l'anhydride courent parallèlement à une certaine distance l'une de l'autre jusqu'à leur plus haut point et qu'elles divergent, ce qui laisse conclure qu'elles possèdent un point de départ commun, les branches représentant la décomposition sont convergentes et se dirigent toutes vers un même point situé entre 900 et 1000° pour lequel la réaction est nulle.

L'examen de ces courbes indique que pour des quantités de platine décroissantes, les points maxima se déplacent dans le sens des températures croissantes en même temps que le pour cent d'anhydride sulfureux transformable en SO^3, diminue rapidement. Si l'on relie ces maxima par une courbe, celle-ci a pour asymptote l'abscisse représentant le rendement théorique de 100 % tandis que son extrémité gauche se dirige vers un point situé dans le voisinage de 600°.

Le rapprochement rapide des différentes courbes dans la région correspondant à la décomposition de l'anhydride sulfurique éveille l'idée que cette décomposition est de plus en plus indépendante de la quantité de substance de contact employée, et qu'elle tend à devenir fonction de la température seule.

L'exactitude de cette hypothèse peut être facilement établie en reprenant ces essais en l'absence de platine, mais en opérant sur des gaz dans lesquels l'anhydride sulfureux a été préalablement transformé en anhydride sulfurique.

Ces essais ont été effectués et ils ont fourni un résultat très surprenant; la courbe D a été construite en se basant sur ces expériences. Cette courbe se dirige vers la droite pendant plusieurs centaines de degrés et ne commence à fléchir fortement que vers 800 à 900° sans atteindre cependant le point zéro, même à la plus haute température que l'on ait pu obtenir c'est-à-dire 1100 à 1200°. L'anhydride sulfurique, une fois formé, résiste donc très bien à l'action des hautes températures en l'absence d'une substance de contact. Il existe dans ce cas un équilibre instable que l'introduction d'une substance de contact modifie aussitôt en tendant à le rendre stable.

La courbe E montre cette influence qui se traduit par un rapprochement graduel des courbes D et A; cette courbe E a été obtenue en répétant l'expérience qui a fourni D, mais en opérant avec un tube rempli de fragments de porcelaine. Ce phénomène rappelle ceux de la surfusion et du retard que subit l'ébullition des liquides dans certaines conditions. A ces températures, la porcelaine et certains autres corps possèdent une action catalytique analogue à celle du platine. Il est remarquable que même à la température élevée du rouge clair l'équilibre stable est très lent à s'établir.

La réaction de formation dépend de la durée de contact des gaz avec la substance catalytique ainsi que l'indiquent les courbes 1, 2, 3, 4. Nous pouvons nous faire une idée très nette de la vitesse de la réaction de formation, si nous représentons par une courbe les variations du rendement pour différentes durées de contact et à une même tempéra-

1. Pour des essais semblables, le dispositif le plus convenable consiste à prendre de l'amiante renfermant 5 à 10 % de platine en quantité telle que l'on ait 0gr.,5 de platine environ. On garnit la deuxième moitié du tube avec cet amiante, la première moitié reste vide et sert à échauffer les gaz.

Digitized by Google

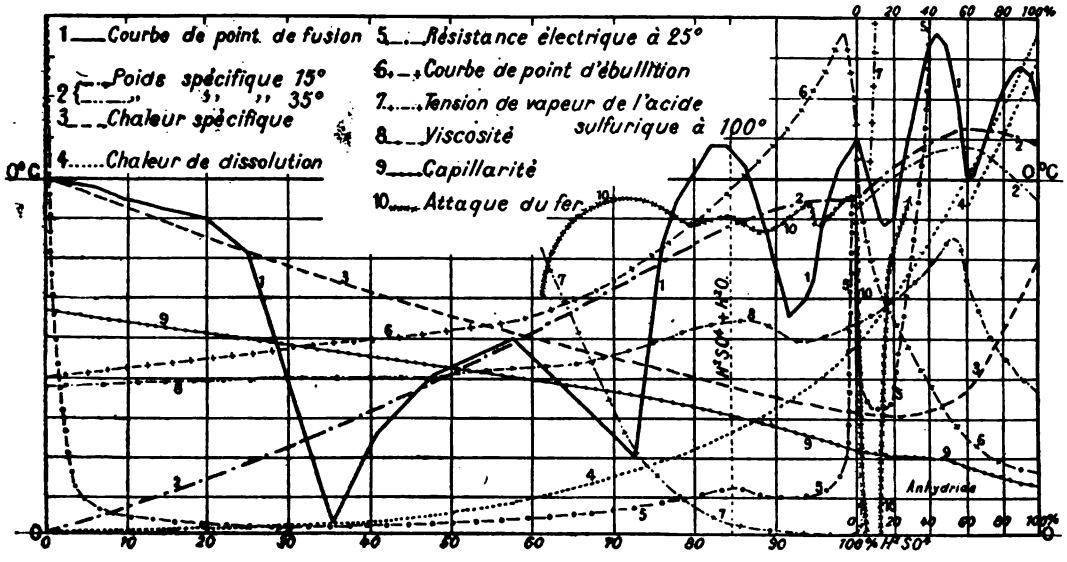


Fig. 8. — Courbes montrant les différentes propriétés des divers acides sulfuriques.

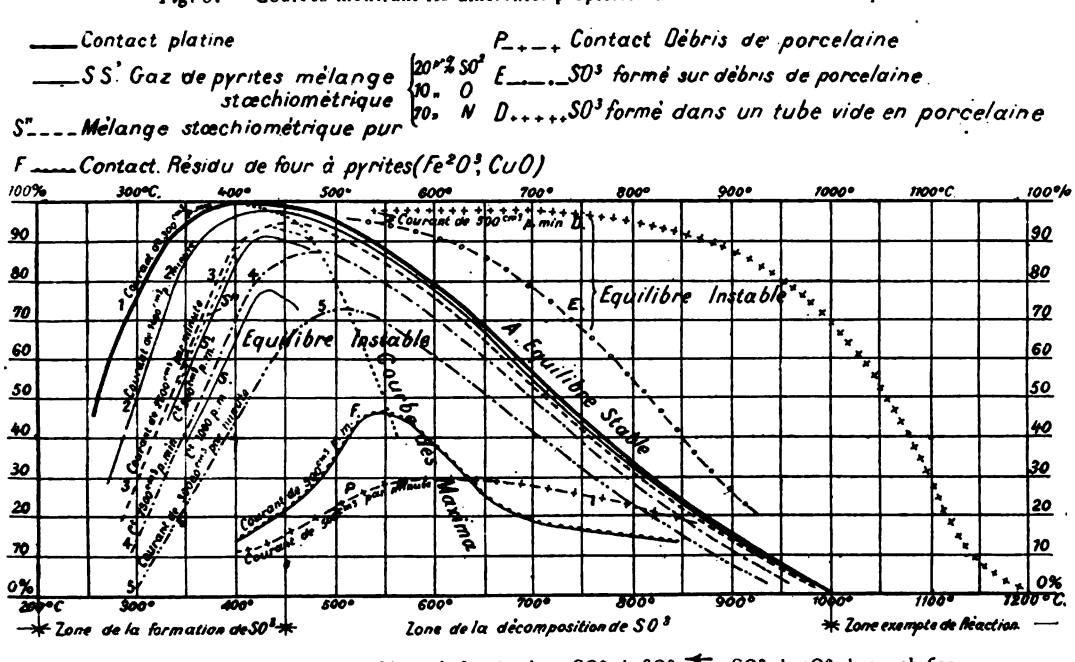
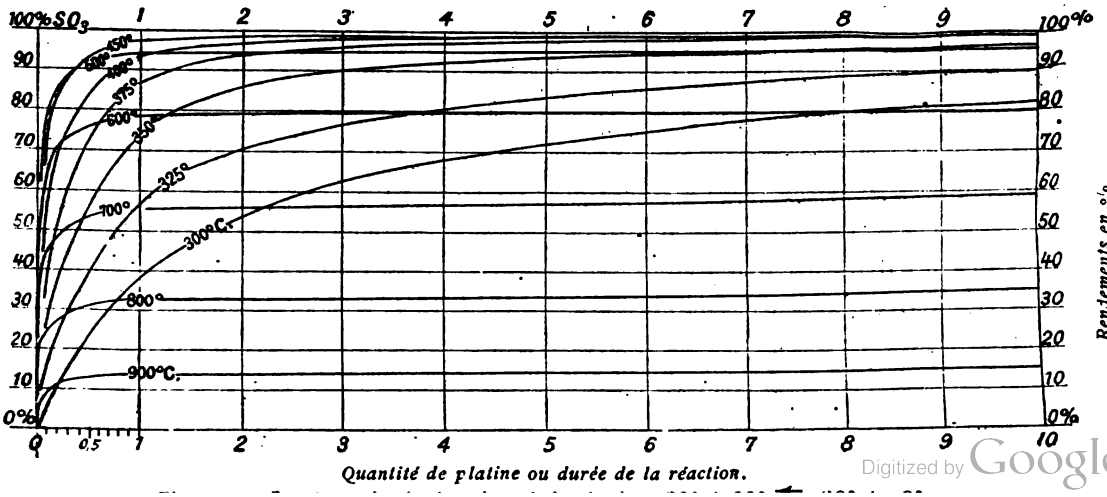


Fig. 9. — Représentation graphique de la réaction $2SO^2 + 3O^2 \rightleftarrows 2SO^3 + 2O^2 + 22$ cal.,600.

VITESSE DE LA RÉACTION



Digitized by Google

ture. Il suffit pour cela de porter les durées de contact (ou ce qui revient au même, les quantités de platine) sur l'axe des X et sur l'axe des Y les quantités pour cent de SO^2 transformé en SO^3.

Nous obtenons ainsi une courbe telle que celle de la figure 10, qui nous permet de connaître immédiatement la durée de contact (ou la quantité de platine) nécessaire pour obtenir une transformation donnée de SO^2 en SO^3, en opérant à une température déterminée. Le tracé de la courbe nous apprend que celle-ci commence à zéro et court parallèlement à l'axe des X, et a pour asymptote l'abscisse du point représentant la transformation maximum que l'on peut obtenir à la température d'expérience. Nous voyons de plus que les courbes s'infléchissent de plus en plus pour s'éloigner de la ligne correspondant à la transformation maximum à mesure que croissent la température et la teneur des gaz en anhydride sulfurique. Pour de hautes températures, la vitesse de réaction commençante devient tellement considérable, que le début de la courbe se confond avec l'axe des Y.

Le premier contact des gaz avec la substance catalytique, est accompagné d'une réaction très vive, et les premières portions de la substance de contact s'échauffent fortement. Cet échauffement est tel qu'il peut se manifester avec certains modes de refroidissement extérieur par une incandescence des parties correspondantes des appareils.

Les courbes démontrent qu'à la température du rouge, que l'on maintenait autrefois dans les appareils à contact, il est impossible d'obtenir une réaction quantitative, et que l'anhydride sulfurique gazeux lui-même retarde fortement la vitesse de réaction.

Le plus important résultat de ces essais a été d'établir une ligne, correspondant aux équilibres stables, qui divise en deux régions l'étendue représentant les températures d'expérience.

En pratique, on peut considérer que les gaz ne réagissent pas dans la région comprenant les températures inférieures à 200° et supérieures à 900-1000°. Entre 200° et 450°, la réaction de formation prédomine et à partir de cette dernière température la vitesse de décomposition de l'anhydride sulfurique croît très rapidement.

Ces faits permettent de tirer des conclusions très importantes pour l'application industrielle de la réaction. Bien que la ligne A qui limite les deux régions de températures n'ait été déterminée que pour un certain mélange de gaz industriel, elle permet cependant de tirer des conclusions générales, car les différentes circonstances dans lesquelles on peut opérer dans la pratique n'exercent pas une grande influence sur la position des équilibres stables qu'elle représente.

Il est clair que cette limite doit être considérée comme indépendante de la substance de contact adoptée. Les considérations théoriques et les faits expérimentaux sont unanimes sur ce point. Il s'ensuit que seules les substances qui exercent leur action catalytique maximum dans la zone des températures de formation, c'est-à-dire au-dessous de 450°, sont capables d'effectuer en une opération une transformation approximativement quantitative. Toutes les substances de contact qui n'exercent leur plus grande action catalytique qu'au delà de cette température, ne sont dans aucun cas susceptibles de donner un rendement quantitatif, si prolongé que soit leur contact avec le gaz à transformer.

Jusqu'ici nous ne connaissons qu'une substance de contact remplissant les conditions ci-dessus, et cette substance c'est le platine. Même les autres métaux faisant partie du groupe du platine ne peuvent le remplacer avec un succès analogue.

Pour terminer, nous donnerons une idée de l'essor qu'a pris la fabrication de l'anhydride sulfurique, depuis l'invention du procédé de contact, en citant les chiffres qui indiquent la production de la Badische Anilin und Sodafabrik seule, en anhydride :

Année 1883	18.500	tonnes.
— 1894	39 000	—
— 1899	89.600	—
— 1900	116.000	—

Pour obtenir un pareil succès, il a fallu le concours des grandes ressources dont peut disposer une puissante usine comme la Badische Anilin und Sodafabrik, mais aussi de la perspicacité d'Henri Brunck, son directeur général, de l'expérience de Gustave Jacobsen et de l'aide d'habiles ingénieurs.

Digitized by Google

PARTIE EXPÉRIMENTALE

I. — Détermination des points de fusion.

Pour la détermination des points de fusion, on s'est servi d'un cylindre en verre (grand tube à essais) contenant un thermomètre mobile divisé en dixièmes de degrés, le tout placé dans un bain réfrigérant.

On a commencé d'abord par observer à quelle température on pouvait refroidir l'acide, tout en l'agitant sans qu'il se solidifie (surfusion), puis aussitôt que des cristaux ont commencé à se former, on a sorti le tube à essai du bain réfrigérant et tout en continuant d'agiter on a noté le point maximum où est monté le thermomètre et où il est resté constant pendant la durée de la cristallisation. A ce moment on a fait fondre, à nouveau et lentement, les cristaux et on a noté la température où le dernier des cristaux a disparu.

TABLEAU I.

Point de fusion de l'acide sulfurique et de son anhydride de 0 à 100 % SO^3.

Acide sulfurique.				Anhydride.		
SO^3 % total	F.	SO^3 %	F.	SO^3 % libre	F.	
1	— 0,6°	69	+ 7,0°	0	+ 10,0	
2	— 1,0	70	+ 4,0	5	+ 3,5	
3	— 1,7	71	— 1,0	10	— 4,8	
4	— 2,0	72	— 7,2	15	— 11,2	
5	— 2,7	73	— 16,2	20	— 11,0	
6	— 3,6	74	— 25,0	25	— 0,6	
7	— 4,4	75	— 34,0	30	+ 15,2	
8	— 5,3	76 } 60°	— 32,0	35	+ 26,0	
9	— 6,0	77 } Bé.	— 28,2	40	+ 33,8	
10	— 6,7	78 }	— 16,5	45	+ 34,8	
11	— 7,2	79	— 5,2	50	+ 28,5	
12	— 7,9	80	+ 3,0	55	+ 18,4	
13	— 8,2	81	+ 7,0	60	+ 0,7	
14	— 9,0	81,63	+ 10,0	65	+ 0,8	
15	— 9,3	82	+ 8,2	70	+ 9,0	
16	— 9,8	83	— 0,8	75	+ 17,2	
17	— 11,4	84	— 9,2	80	+ 22,0	
18	— 13,2	85	— 11,0	85	+ 33,0	(27°)(*)
19	— 15,2	86	— 2,2	90	+ 34,0	(27,7°)
20	— 17,1	87	+ 13,5	95	+ 36,0	(26°)
21	— 22,5	88	+ 26,0	100	+ 40,0	(17,7°)
22	— 31,0	89	+ 34,2			
23	— 40,1	90	+ 34,2			
—	} au-dessous	91	+ 25,8			
—	} — 40,0	92	+ 14,2			
61	— 40,0	93	+ 0,8			
62	— 20,0	94	+ 4,5			
63	— 11,5	95	+ 14,8			
64	— 4,8	96	+ 20,3			
65	— 4,2	97	+ 29,2			
66	+ 1,2	98	+ 33,8			
67	+ 8,0	99	+ 36,0			
68	+ 8,0	100	+ 40,0			

(*) Les chiffres entre parenthèses se rapportent aux points de fusion d'anhydride fraîchement préparé c'est-à-dire non polymérisé.

II. — Poids spécifique.

La méthode employée a été la suivante : on a pesé dans l'air à 15°, et avec des poids en laiton, un demi-litre d'acide à différentes concentrations, contenu dans un ballon jaugé à col étroit. J'ai été aidé pour ces déterminations par MM. les Drs Seitz et Slama.

Digitized by Google

TABLEAU II.

Poids spécifique de l'acide sulfurique fumant à 35°.

SO^3 %. total	SO^3 libre %.	Poids spécifique.	SO^3 % total	SO^3 libre %.	Poids spécifique.
81,63	0	1,8186	91,18	52	1,9749
81,99	2	1,8270	91,55	54	1,9760
82,36	4	1,8360	91,91	56	1,9772
82,73	6	1,8425	92,28	58	1,9754
83,09	8	1,8498	92,65	60	1,9738
83,46	10	1,8565	93,02	62	1,9709
83,82	12	1,8627	93,38	64	1,9672
84,20	14	1,8692	93,75	66	1,9636
84,56	16	1,8756	94,11	68	1,9600
84,92	18	1,8830	94,48	70	1,9564
85,30	20	1,8919	94,85	72	1,9502
85,66	22	1,9020	95,21	74	1,9442
86,03	24	1,9092	95,58	76	1,9379
86,40	26	1,9158	95,95	78	1,9315
86,76	28	1,9220	96,32	80	1,9251
87,14	30	1,9280	96,69	82	1,9183
87,50	32	1,9338	97,05	84	1,9115
87,87	34	1,9405	97,42	86	1,9046
88,24	36	1,9474	97,78	88	1,8980
88,60	38	1,9534	98,16	90	1,8888
88,97	40	1,9584	98,53	92	1,8800
89,33	42	1,9612	98,90	94	1,8712
89,70	44	1,9643	99,26	96	1,8605
90,07	46	1,9672	99,63	98	1,8488
90,44	48	1,9702	100,00	100	1,8370
90,81	50	1,9733			

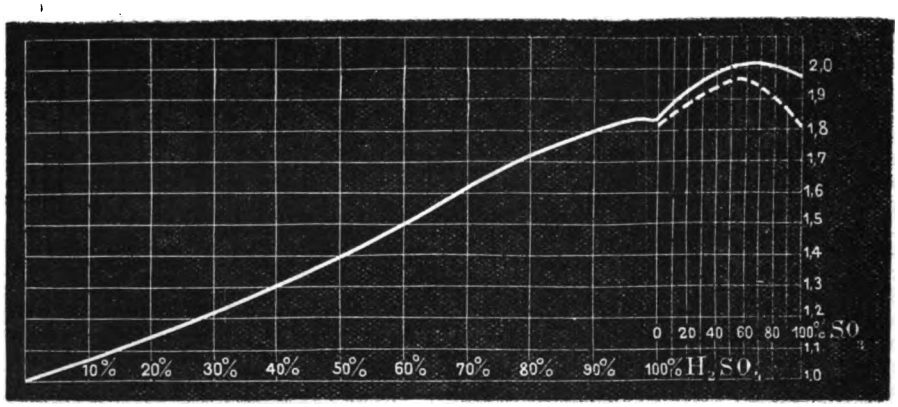


Fig. 11. — Poids spécifique à 15° (la ligne pointillée indique le poids spécifique à 45°).

TABLEAU III.

Poids spécifique de l'acide sulfurique concentré et fumant à 15 et 45°.

H^2SO^4 %.	SO^3 % total.	SO^3 libre %.	Poids spécifique à 15°.	Poids spécifique à 45°.
95,98	78,35	—	1,8418	—
96,68	78,92	—	1,8429	—
96,99	79,18	—	1,8431	—
97,66	79,72	—	1,8434 Max.	—
98,65	80,53	—	1,8403	—
99,40	81,14	—	1,8388 Min.	—
99,76	81,44	—	1,8418	—
100,00	81,63	0,0	1,8500	1,822

Digitized by Google

TABLEAU III (*suite*).

Poids spécifique de l'acide sulfurique concentré et fumant à 15 et 45°.

H^2SO^4 %.	SO^3 % total.	SO^3 libre %.	Poids spécifique à 15°.	Poids spécifique à 45°.
—	83,46	10,0	1,888	1,858
—	85,30	20,0	1,920	1,887
—	87,14	30,0	1,957	1,920
—	88,97	40,0	1,979	1,945
—	90,81	50,0	2,009	1,964 Max.
—	92,65	60,0	2,020 Max.	1,959
—	94,48	70,0	2,018	1,942
—	96,32	80,0	2,008	1,890
—	98,16	90,0	1,990	1,864
—	100,00	100,0	1,984	1,814

III. — Chaleur spécifique.

Le calorimètre employé se composait d'un vase en zinc contenant 2kg. d'eau à la température ordinaire (18° environ) et isolé par de la laine peignée. Dans un ballon de verre on a chauffé à une température un peu supérieure à 35°, 1kg. de l'acide à examiner, puis on l'a laissé refroidir jusqu'à 35° en l'agitant constamment et en observant la température avec un thermomètre donnant le dixième de degré. A ce moment précis, on a plongé le ballon de verre dans le calorimètre tout en continuant d'agiter et au moment où la température de l'acide n'était plus que de 25°, on a ressorti le ballon. La détermination de la température dans le calorimètre a été faite au moyen d'un thermomètre de Beckmann donnant le centième de degré et dont l'échelle avait été vérifiée.

La valeur trouvée a été corrigée en tenant compte de la chaleur spécifique propre du calorimètre lui-même, et du ballon de verre.

Exemple : 1kg. anhydride à 70 % SO^3 libre, a été refroidi de 35° à 25° au moyen de 2kg. d'eau. Dans quatre essais successifs on a trouvé les valeurs suivantes :

$$\left.\begin{array}{l}2^\circ,41\\2^\circ,41\\2^\circ,41\\2^\circ,42\end{array}\right\}\ \text{moyenne} = 2^\circ,4125$$

	=	4Cal.,825
Correction pour le calorimètre.....	+	0 ,045
		4 ,870
Correction pour le ballon de verre.....	—	0 ,150
Chaleur spécifique pour 10 degrés.....	=	4 ,720 à 35/25°.

TABLEAU IV.

Chaleur spécifique.

SO^3 total %	SO^3 libre %	Chaleur spécifique	SO^3 total %	SO^3 libre %	Chaleur spécifique
76,8	—	0,3691*	91	51,00	0,370
78,4	—	0,3574*	92	56,45	0.400
80	—	0,350	93	61,89	0,425
80,0	—	0,3574*	93,3	63,5	0,4325*
81,5	—	0,3478*	94	67,34	0,455
82	2,0	0,345	94,64	70,6	0,4730*
83,46	10,0	0,3417*	95	72,78	0,495
84	12,89	0,340	96	78,23	0,535
85,48	20,95	0,3391*	96,52	81,0	0,5598*
86	23,78	0,340	97	83,67	0,590
87,13	29,74	0,3392*	97,99	88,6	0,6526*
88	34,67	0,350	98	89,12	0,650
88,75	38,75	0,3498*	99	94,56	0,710
90	45,56	0,360	99,8	98,9	0,7413*
90,1	46,1	0,3599*	100	100,0	0,770
90,73	49,4	0,3660*			

Les chiffres marqués d'un astérisque sont ceux donnés par l'expérience, les autres ont été obtenus graphiquement.

Digitized by Google

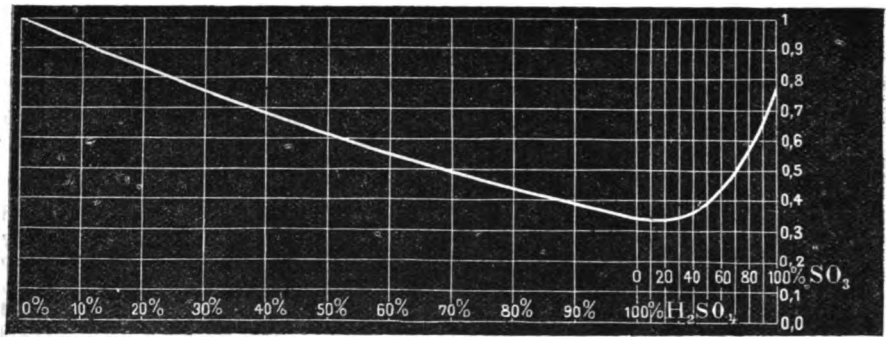


Fig. 12. — Chaleur spécifique.

IV. — Chaleur de dissolution.

Le calorimètre se composait d'un ballon de verre de 8 litres de capacité, — contenu dans une enveloppe de fer blanc, — soigneusement isolé jusqu'au col par de la laine peignée, et contenant 5 à 6^{kg} d'eau à la température ambiante (18-22°). L'enveloppe de fer blanc portait des poignées qui permettaient de saisir et de secouer le calorimètre. La quantité d'acide employée a varié suivant la concentration de 40 à 15 grammes. Cet acide était contenu dans une ampoule en verre mince terminée par deux pointes effilées. On le faisait tomber dans le calorimètre, en brisant les extrémités des deux pointes capillaires et le chassant au-dessous de la surface du liquide au besoin par de l'air comprimé sec. La boule de verre était ensuite rapidement brisée et jetée dans le ballon. Le calorimètre était ensuite secoué et la température maximum lue au thermomètre de Beckmann, gradué en centièmes de degré. Le chiffre obtenu était ensuite corrigé en tenant compte des coefficients propres au calorimètre et au thermomètre.

Les poids n'ont pas été rapportés au vide, l'omission de cette correction ne représentant que le dixième des erreurs d'expérience.

Les acides ont été titrés à double reprise et les prises d'échantillons faites dans des endroits différents, puis on a pris la moyenne.

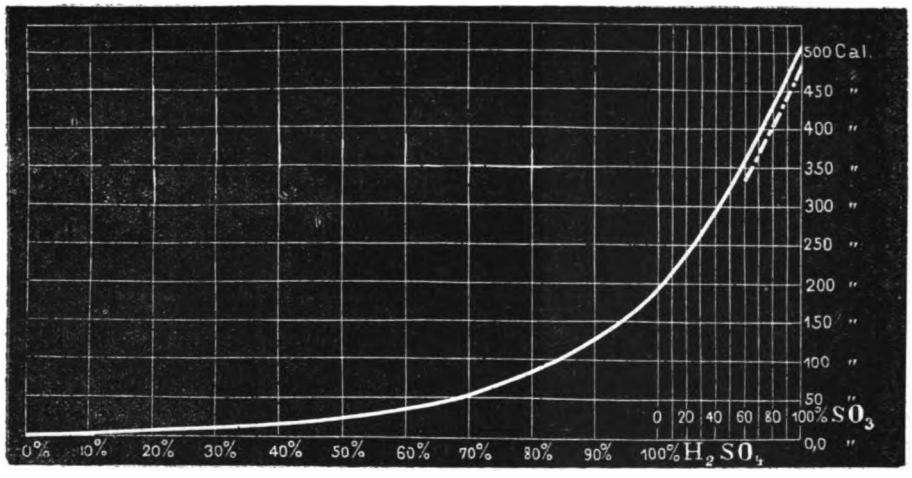


Fig. 13. — Chaleur de dissolution de l'acide sulfurique ordinaire et fumant dans une quantité illimitée d'eau (la ligne pointillée se rapporte à l'anhydride solide).

Exemple : 40^{gr},247 anhydride (91,07 % SO^3) = 51,38 % SO^3 libre.
43^{gr},738 — (91,07 % SO^3) = 51,38 % SO^3 libre.

Augmentation de la température dans le calorimètre, contenant 5^{kg} d'eau : 2°,610 ; 2°,835.

Calories mesurées	=	13,050	14,175
Equivalent du calorimètre	=	+ 0,155	+ 0,1647
		13,205	14,3397
Calories développées		328,09	327,70
Moyenne		327$^{Cal.}$,895	

Digitized by Google

Pour la détermination de la chaleur de dissolution de l'anhydride, solide à la température ordinaire, on a tenu compte de la perte entraînée dans les calculs.

Les déterminations ont été faites aussi sur une grande échelle en se servant d'un tonneau en bois de 500l. de capacité, placé sur une bascule sensible et soigneusement vérifiée et recouvert par un couvercle en bois. Après agitation avec un agitateur en bois, la température de l'eau dans ce calorimètre restait constante pendant un temps extrêmement long. On ajoutait alors la quantité d'acide sur laquelle on voulait expérimenter, 1 à 2kg. environ et notait la température maximum à un thermomètre de Beckmann donnant le centième.

Les résultats des deux méthodes ont concordé d'une façon remarquable, aussi le tableau ci-dessous ne contient-il qu'une série de chiffres. Je ferai remarquer enfin que les expériences sur une grande échelle sont plus faciles à exécuter que celles en petit et donnent une exactitude au moins aussi grande, si les pesées sont faites avec soin.

TABLEAU V.

Chaleurs de dissolution. — Valeurs observées.

H^2SO^4 %	SO^3 %	SO^3 libre %	Calories
50,32	41,07	—	40,45
60,18	49,12	—	65,46
63,86	52,13	—	79,05
70,24	57,33	—	110,05
73,76	60,21	—	132,3
76,86	62,74	—	151,4
79,41	64,82	—	171,7
99,98	81,62	0,0	194,06
—	83,49	10,12	221,4
—	85,26	19,75	245,27
—	87,31	30,91	277,6
—	89,08	40,55	299,05
—	91,05	51,28	327,9
—	92,67	60,10	361,4
—	94,72	71,26	393,6
—	96,62	81,60	433,5
—	98,48	97,81	470,6
—	99,64	99,48	491,1

TABLEAU VI.

Chaleurs de dissolution de l'anhydride solide. — Valeurs observées.

SO^3 total %	SO^3 libre %	Calories
89,4	42,3	271,0
90,73	49,53	303,2
92,5	59,2	330,4
94,5	70,1	369,2
96,28	79,75	408,8
98,14	97,32	436,1
99,54	99,34	481,4
99,84	99,77	486,0

TABLEAU VII.

Chaleurs de dissolution de l'acide sulfurique et de son anhydride déterminées graphiquement.

Acide sulfurique.			Anhydride.			
SO^3 %	H^2SO^4 %	Calories	SO^3 %	SO^3 libre %	Calories	Chaleur de dissolution de l'anhydride solide Calories
50	61,25	39	82	2,0	199	—
51	62,48	41	83	7,5	210,5	—
52	63,70	44	84	12,9	223,5	—
53	64,93	46,5	85	18,3	237	—
54	66,15	49	86	23,8	250	—
55	67,38	51,5	87	29,2	265	—
56	68,60	54	88	34,7	278	—
57	69,83	57	89	40,1	292	—
58	71,05	59,5	90	45,6	308	286
59	72,28	62	91	51,0	325	304
60	73,50	65	92	56,4	344	322
61	74,73	68	93	61,9	363	340
62	75,95	72	94	67,3	381	360
63	77,18	75	95	72,8	401	380
64	78,40	79	96	78,3	421	420

Digitized by Google

TABLEAU VII (*suite*).

Acide sulfurique.			Anhydride.			
SO^3 %	H^2SO^4 %	Calories	SO^3 %	SO^3 libre %	Calories	Chaleur de dissolution de l'anhydride solide Calories
65	79,63	83,5	97	83,7	442	423
66	80,85	88	98	89,1	465	442
67	82,08	93	99	94,6	490	463
68	83,30	98	100	100,0	515	486
69	84,53	103				
70	85,75	108				
71	86,98	113				
72	88,20	119				
73	89,43	126				
74	90,65	133				
75	91,88	139				
76	93,10	146				
77	94,33	152				
78	95,55	160				
79	96,78	168				
80	98,00	178				
81	99,23	188				
81,63	100,00	193				

V. — Résistance électrique.

La détermination de la résistance électrique de l'acide sulfurique fumant de diverses

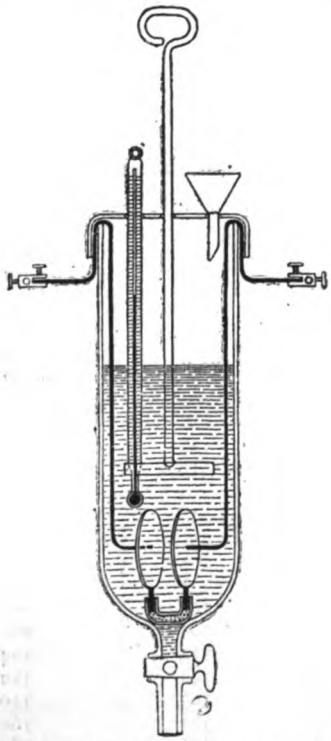


Fig. 14. — Appareil pour la mesure de la conductibilité électrique.

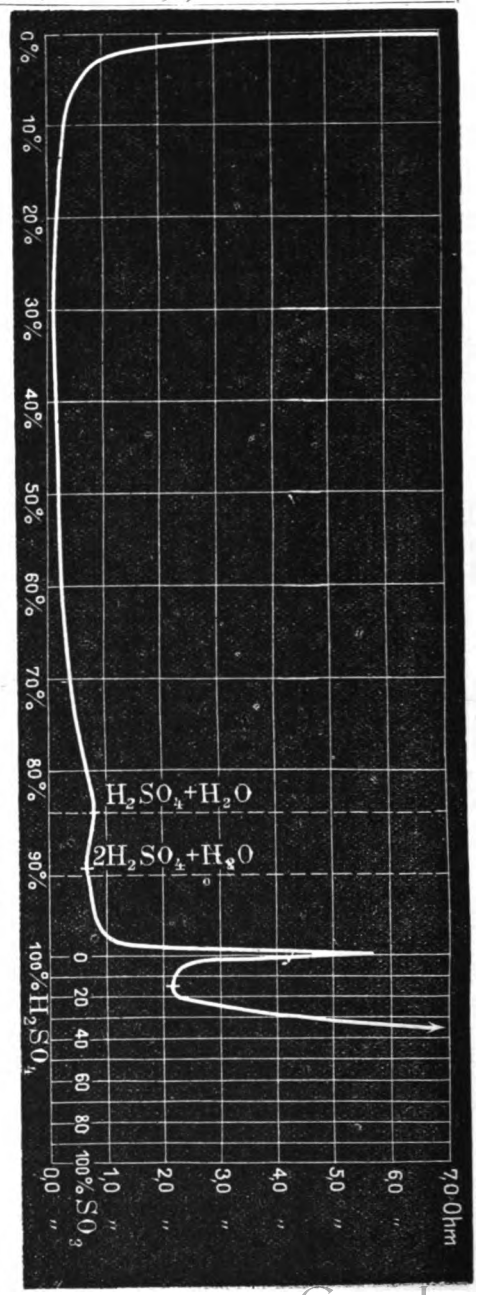


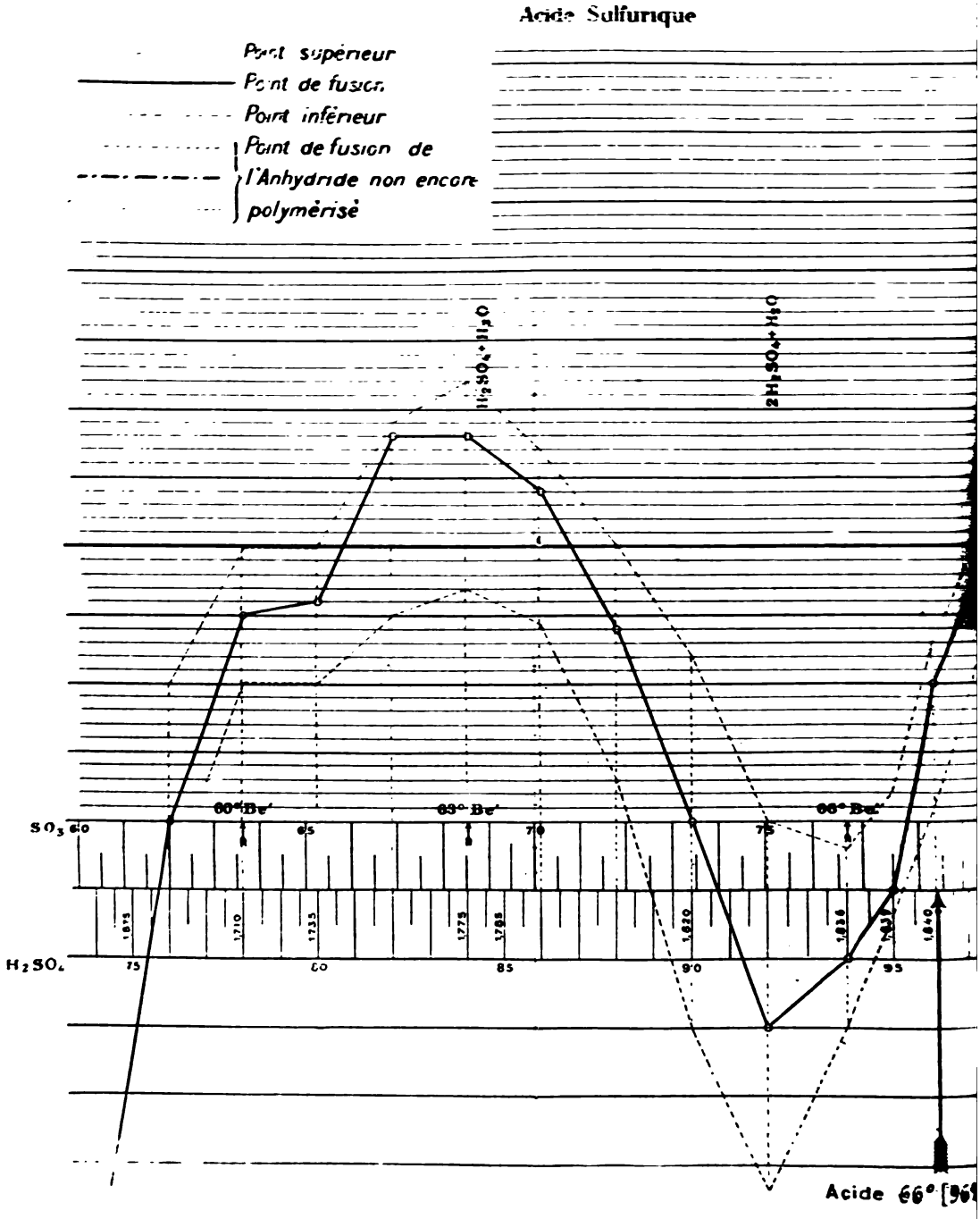
Fig. 15. — Résistance électrique de l'acide sulfurique à 25°.

Digitized by Google

Digitized by Google

REVUE GÉNÉRALE D

L'ACIDE SULFURIQUE ET SA

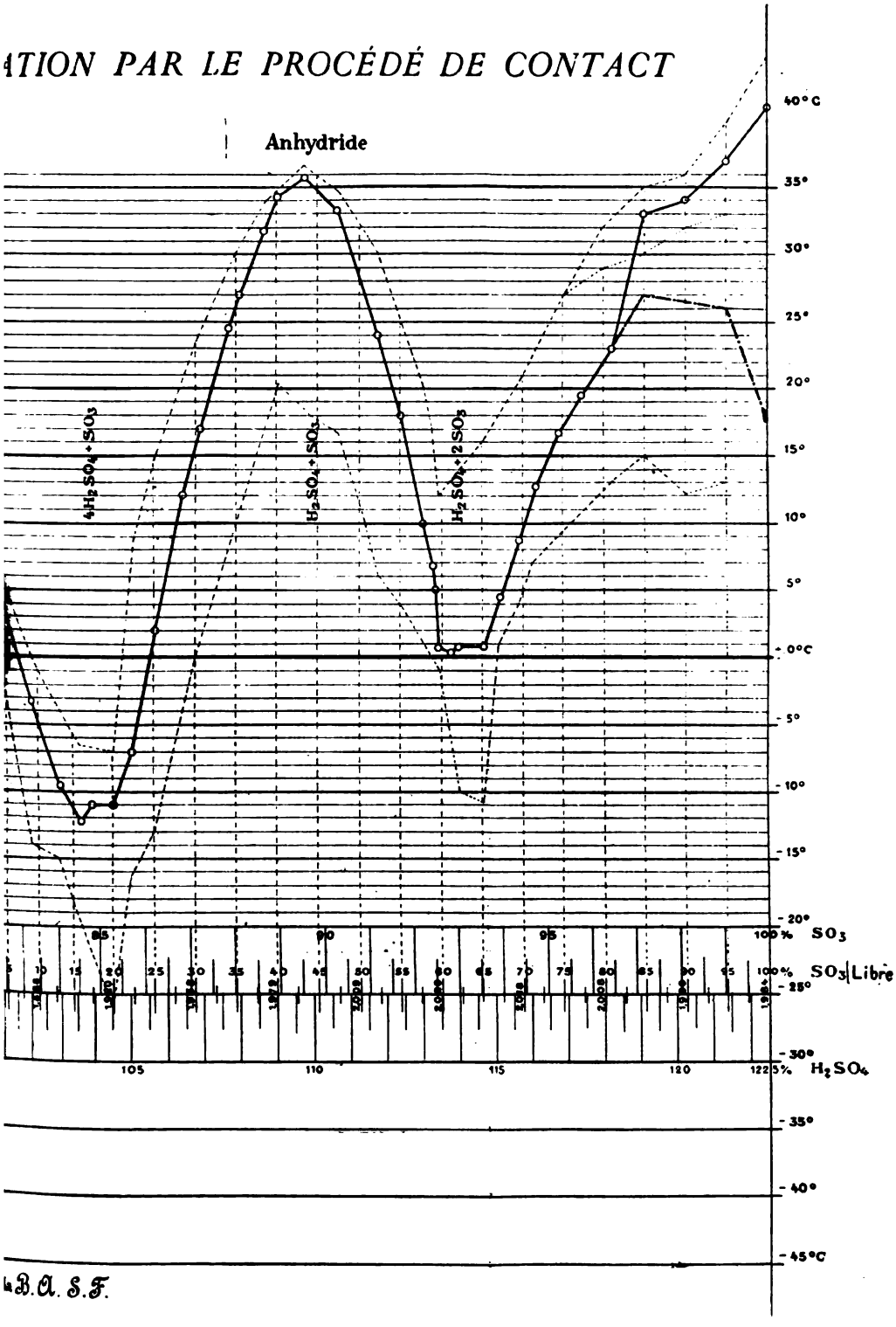


Courbe des points de fusion de l'acide sulfurique ordinaire de 7

Digitized by Google

IIMIE PURE ET APPLIQUÉE

ATION PAR LE PROCÉDÉ DE CONTACT



H^2 et de l'acide sulfurique fumant de O à 100 % SO^3 libre.

Digitized by Google

Digitized by Google

concentrations, a été effectuée de la manière habituelle, au moyen de courant alternatif, du pont de WHEATSTONE et du téléphone, en se servant d'électrodes en platine platiné de 4cm. de diamètre et 1cm. d'écartement. Le dessin ci-contre montre comment l'appareil est composé dans ses diverses parties. Le récipient en verre est pourvu à son extrémité inférieure d'un robinet permettant un nettoyage facile, en outre, l'éloignement des électrodes est déterminé une fois pour toutes, et pour que cet éloignement ne puisse varier, les électrodes sont pourvues à leur partie inférieure d'un fil de platine soudé dans un tube de verre en U. L'appareil permet de déterminer exactement une différence de 0,02 ohm. On a trouvé pour l'acide monohydraté une petite différence d'avec le chiffre trouvé par KOHLRAUSCH[1] en ce sens que le maximum de résistance a été trouvé pour 99,9 à 99,95 % de H^2SO^4 au lieu de 99,74-99,75. L'acide employé pour ces expériences était de l'acide sulfurique absolument pur préparé au moyen d'anhydride gazeux.

Du reste, les chiffres obtenus concordent avec ceux de KOHLRAUSCH; seulement les déterminations ont été étendues jusqu'à SO^3 100 %; les mesures ont été faites en commun avec le Dr BAZLEN.

TABLEAU VIII.

Résistance de l'acide sulfurique à 25°.

SO^3 %	H^2SO^4 %	Ohms	SO^3 %	H^2SO^4 %	Ohms
40,19	49,23	0,235	75,1	92,01	0,70 Min.
48,80	59,79	0,29	76,73	94,0	0,72
53,27	65,14	0,345	78,45	96,11	0,795
57,54	70,55	0,43	78,52	96,2	0,79
60,28	73,85	0,475	79,55	97,46	0,80
61,07	74,82	0,525	80,22	98,27	1,10
64,0	78,4	0,60	80,98	99,21	1,95
65,14	79,8	0,67	81,27	99,55	2,2
67,04	82,14	0,74	81,345	99,64	2,7
68,53	83,97	0,75	81,425	99,74	3,5
69,12	84,68	0,76 Max.	81,455	99,78	4,2
70,23	86,03	0,745	81,53	99,87	5,7
70,84	86,79	0,74	81,535	99,88	5,7
73,4	89,92	0,705	81,59	99,95 Monohydrate.	7,45 Max.

TABLEAU IX.

Résistance électrique de l'anhydride à 25°.

SO^3 total %	SO^3 libre %	Ohms	SO^3 total %	SO^3 libre %	Ohms
81,695	0,34	6,15	90,5	45,0	23,4
81,74	0,5	5,35	90,8	50,0	53,0
82,4	4,0	2,43	91,6	54,0	88,0
83,44	9,8	2,20	92,7	60,3	220
84,2	14,0	2,15 } Min.	93,4	64,0	287
84,7	16,7	2,15 }	94,4	69,6	759
85,2	19,4	2,23	95,4	75,0	1265
86,3	25,5	2,95	96,35	80,0	4000 à 27°
87,05	29,4	4,05	96,87	83,0	6650 » 32°
88,3	36,3	6,65	98,16	90,0	61850 » 36°
89,0	4[illegible],2	15,2			

1. Il est spécialement question ici des recherches exactes publiées par KOHLRAUSCH en 1882 dans les annales de WIEDEMANN (17, 69).

Digitized by Google

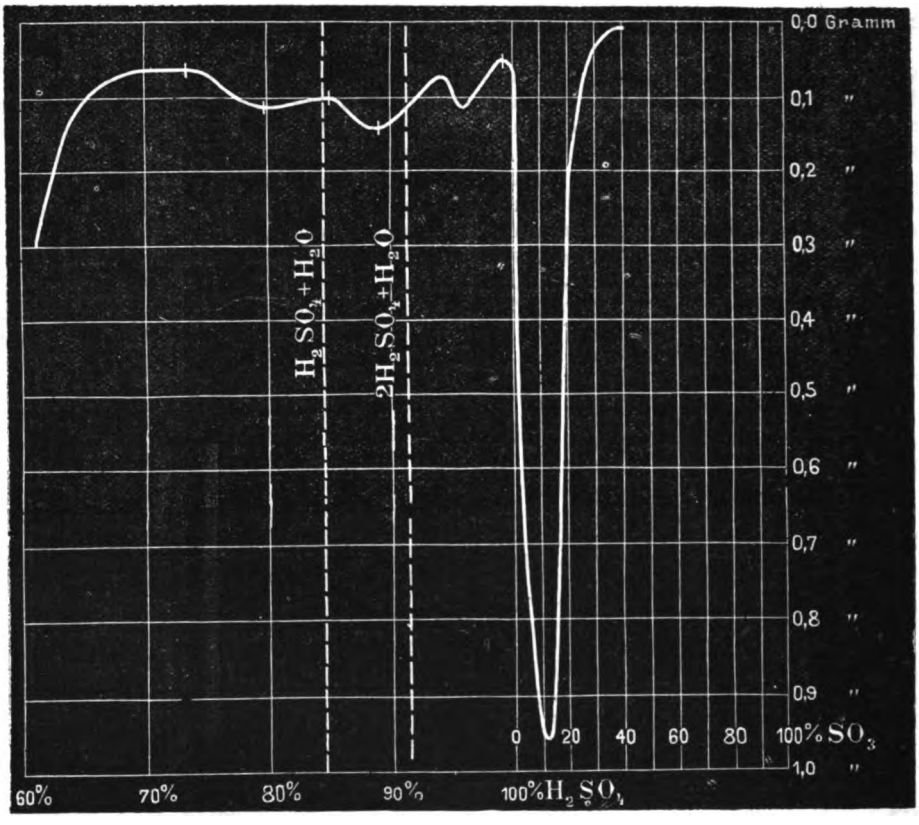


Fig. 16. — Attaque du fer forgé à 19°, en grammes, par mètre carré et par heure.

VI. — Attaque du fer.

On s'est servi pour ces essais de barres prismatiques en fer de $10^{mm.} \times 10^{mm.} \times 100^{mm.}$ dont la surface avait été rabotée puis polie. Après avoir enlevé les matières grasses au moyen de soude caustique et d'alcool, on les séchait dans un exsiccateur, les pesait et les mettait dans l'acide à examiner, pendant $72^{h.}$, en éliminant l'accès de l'air. Au bout de ce temps, on égouttait les prismes et après lavages avec du carbonate de soude, de l'eau chaude, de l'alcool, et séchage d'abord avec une serviette de coton, puis à l'exsiccateur on opérait une nouvelle pesée.

Ces essais ont été effectués avec l'aide de MM. H. Schulze, Dr Scharff et Dr Slama.

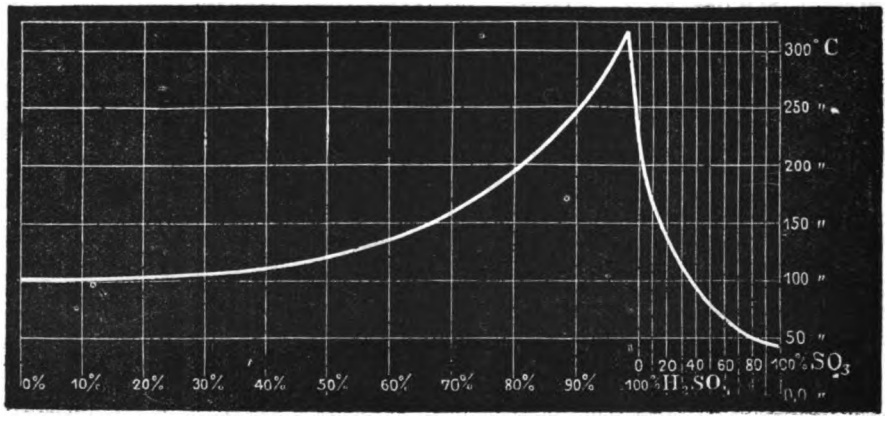


Fig. 17. — Courbe des points d'ébullition.

Digitized by Google

TABLEAU X.

Attaque du fer. — Quantité dissoute en grammes, par mètre carré et par heure, après une attaque de 72 heures à la température de 18-20°.

H^2SO^4 %	SO^3 %	Fonte	Fonte malléable	Fer forgé
48,8	39,9	6,2177	—	—
61,2	50,0	0,1510	—	0,3032
67,7	55,3	0,0847	—	0,0789
73,4	59,9	0,0662	—	0,0623
79,7	65,0	0,1560	—	0,1159
83,7	68,4	0,1388	—	0,1052
85,1	69,5	0,1306	—	0,1034
88,2	72,0	0,1636	—	0,1417
90,6	73,9	0,1760	—	0,1339
92,0	75,2	0,0983	—	0,1040
93,0	75,9	0,0736	0,0987	0,0855
94,3	77,0	0,0723	0,0933	0,0708
95,4	77,9	0,1274	0,1471	0,1209
96,8	79,0	0,1013	0,0815	0,0988
98,4	80,3	0,0681	0,0533	0,0655
98,7	80,6	0,0583	0,0509	0,0570
99,2	81,0	0,0568	0,0418	0,0504
99,30	81,07	0,057	0,042	0,050
99,50	81,25	0,060	0,038	0,049
99,77	81,45	0,066	0,042	0,049
100,00	81,63	0,087	0,088	0,076
81,8 SO^3 total	0,91 SO^3 libre	0,201	0,393	0,323
82,02	2,00	0,190	0,285	0,514
82,28	3,64	0,132	0,441	0,687
82,54	4,73	0,154	0,956	1,075
82,80	7,45	0,151	0,566	1,321
83,50	10,17	0,079	0,758	1,540
84,20	12,89	0,270	1,024	0,892
84,62	16,16	0,271	1,400	0,758
85,05	18,34	0,076	1,988	1,530
86,00	23,78	0,070	0,245	0,471
88,24	34,67	0,043	0,033	0,053
90,07	45,56	0,040	0,018	0,019

	Pourcentage en carbone total.	*Graphite.*
Fonte.	3,55 %	2,787 %
Fonte malléable.	0,115 »	—
Fer forgé	0,076 »	—

TABLEAU XI

Points d'ébullition.

H^2SO^4 %	SO^3 %	SO^3 libre %	Eb.	H. en mm
61,69	50,36	—	140°	750
70,90	57,88	—	162	750
81,49	66,44	—	202	750
89,23	72,84	—	240	750
96,26	78,56	—	292	750
98,54	80,44	—	317	750
99,91	81,56	—	273	753
—	82,3	3,64	212	759
—	83,4	9,63	170	759
—	86,45	26,23	125	759
—	89,5	42,84	92	759
—	93,24	63,20	60	759
—	99,5	97,2	43	759

Digitized by Google

VII. — Point d'ébullition.

On a adopté comme point d'ébullition le degré donné *au premier bouillon* par un thermomètre plongé dans le liquide. Si on opère au réfrigérant à reflux, on obtient des chiffres un peu plus élevés (Lunge, *B.*, 1878, 11, 370).

VIII. — Tension de vapeur.

Pour les acides sulfuriques hydratés, la tension de vapeur a été mesurée par le procédé ordinaire, en mesurant la dépression d'une colonne barométrique à différentes températures constantes.

Pour l'acide sulfurique fumant, cette méthode n'est pas applicable à cause de l'action corrosive de l'anhydride sulfurique sur le mercure. Les déterminations ont donc été faites dans un appareil en fer muni d'un manomètre, ce qui était assez précis pour les applications que nous avions en vue.

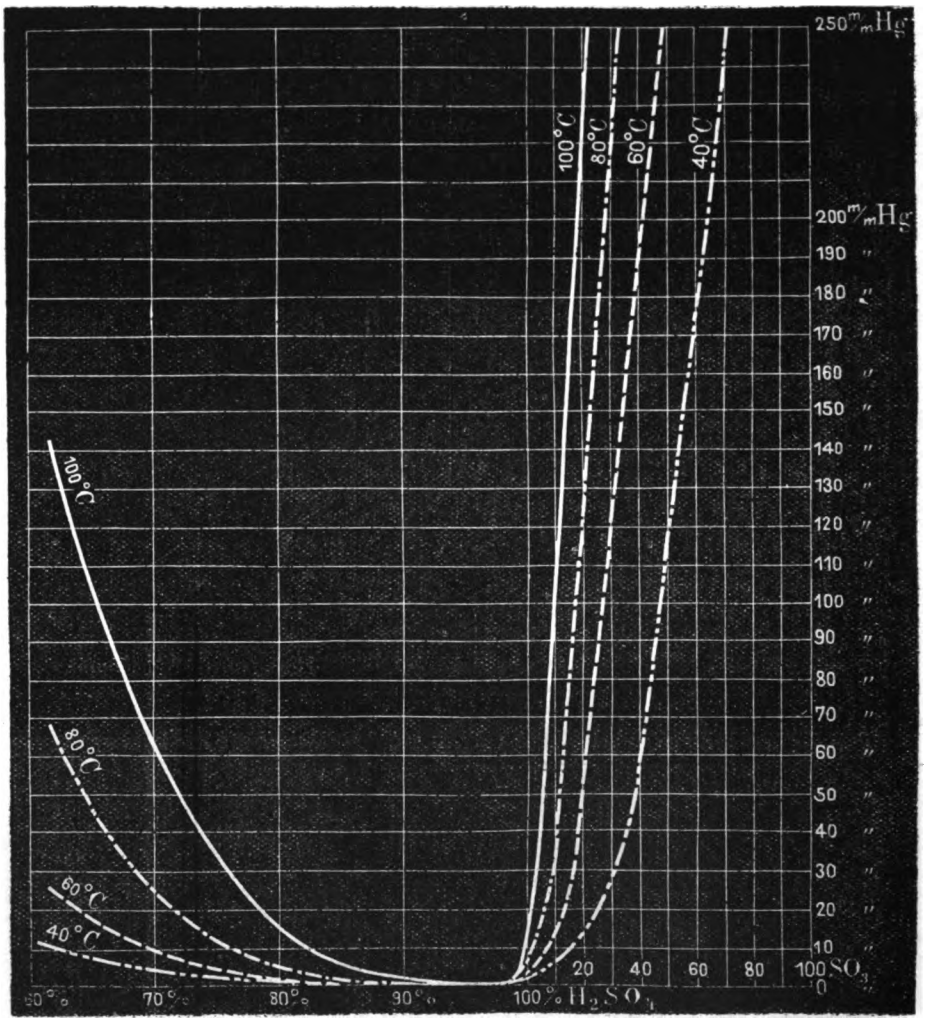


Fig. 18. — Tension de vapeur de l'acide sulfurique.

Digitized by Google

TABLEAU XII.

Dépression en mm. de mercure.

H^2SO^4 %	20° mm	40° mm	60° mm	80° mm	100° mm
61,7	3	10	25	68	143
70,9	2	3	8	22	57
81,4	1	1	1,5	3	10
89,23					1
93,8					
96,26	0	0	0	0	0
97,76					
98,56					

TABLEAU XIII.

Tension de vapeur de quelques marques d'anhydride.

(3/4 Vol. Anhydride + 1/4 Vol. Air.)

Température.	Tension de l'anhydride à 30 % Atm.	Tension de l'anhydride à 40 % Atm.	Tension de l'anhydride à 50 % Atm.	Tension de l'anhydride à 60 % Atm.	Tension de l'anhydride à 70 % Atm.	Tension de l'anhydride à 80 % Atm.	Tension de l'anhydride à 100 % Atm.
35°	—	—	—	—	—	0,150	0,400
40	—	0,075	—	0,225	0,375	0,500	0,650
45	0,050	0,125	—	0,350	0,575	0,650	0,875
50	0,100	0,175	0,350	0,525	0,775	0,875	1,200
55	0,140	0,225	0,450	0,675	1,025	1,200	1,600
60	0,200	0,275	0,550	0,825	1,400	1,500	1,850
65	0,225	0,350	0,700	1,025	1,650	1,900	2,250
70	0,275	0,400	0,825	1,275	2,050	2,300	2,725
75	0,340	0,475	1,000	1,570	2,525	2,800	3,300
80	0,400	0,575	1,150	1,850	3,100	3,500	4,000
85	0,450	0,675	1,400	2,150	3,700	4,175	4,900
90	0,530	0,825	1,700	2,575	4,400	5,050	5,900
95	0,625	0,950	2,050	3,150	5,200	6,000	—
100	0,730	1,100	2,400	3,700	6,000	—	—

IX. — Viscosité.

La méthode employée était la suivante : l'acide était aspiré dans une sorte de pipette de 320cc. et de 28mm. de diamètre, étroite dans le haut et munie d'un repère. L'écoulement se faisait en paroi mince avec une ouverture de 1mm. 3/4. Les temps pour l'écoulement de volumes égaux et à des températures sensiblement constantes (23°) étaient mesurés par un chronographe donnant le quart de seconde.

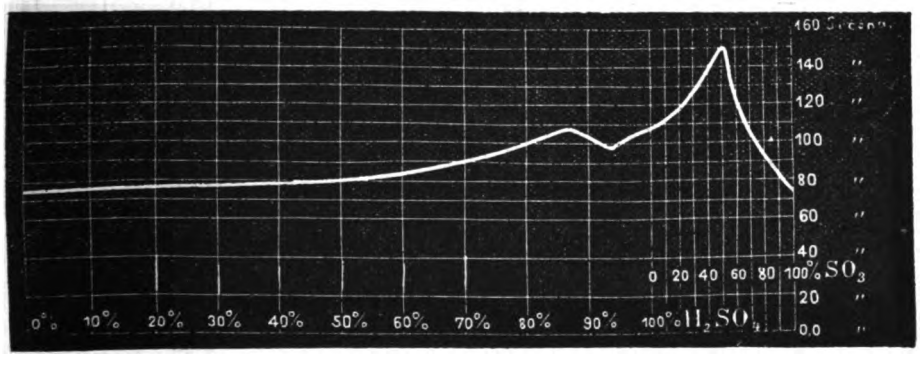


Fig. 19. — Courbe de la viscosité à 23°.

Digitized by Google

X. — Capillarité.

L'ascension capillaire était déterminée en se servant pour chaque expérience d'un tube capillaire de thermomètre, aplati, soigneusement nettoyé et séché. La détermination se faisait une fois avec le tube sec et une fois avec le même tube mouillé par l'acide à étudier.

Dans la plupart des cas les observations ont concordé, mais quand il se produisait des différences on a envisagé comme seule exacte la hauteur mesurée dans le tube mouillé. Les tubes capillaires avaient une section lenticulaire. Une colonne de mercure de $22^{mm.}$ pesait $0^{gr.},0366$ et une colonne de $52^{mm.},5$, $0^{gr.},0870$, il s'en suit qu'une colonne de $1^{mm.}$ représentait $0^{gr.},00166$ de mercure, soit un volume de $0^{mmc.},122$.

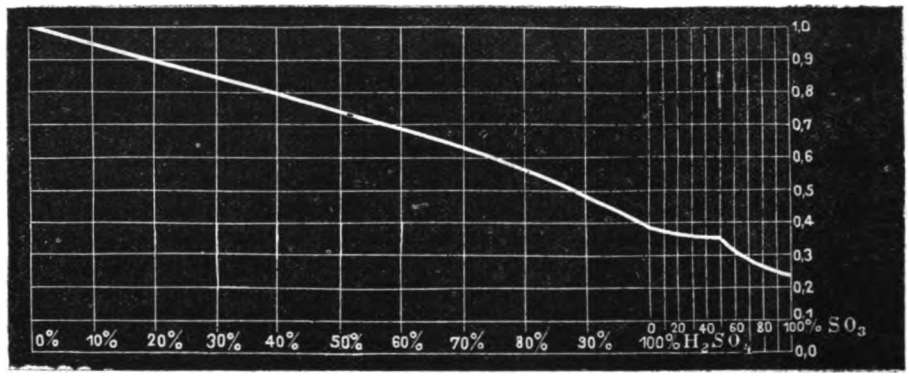


Fig. 20. — Hauteur relative de l'ascension capillaire à 22°, $H^2O = 1$.

TABLEAU XIV

Capillarité à 22°					Viscosité de H^2SO^4 et SO^3 à 23°	
H^2SO^4	SO^3 %	SO^3 libre %	rapporté $H^2O = 100$	trouvée en mm	valeur trouvée en secondes	calculée pour $H^2O = 100$
Eau	—	—	100	85	75,5	100
9,5 %	—	—	95,29	81	75,5	100
18,7	—	—	90,58	77	75,75	100,3
27,8	—	—	85,88	73	76,5	101,3
37,3	—	—	82,35	70	77,5	102,6
46,4	—	—	76,47	65	80,0	106,0
55,9	—	—	71,76	61	82,5	109,3
65,2	—	—	65,88	56	86,5	114,6
74,4	—	—	61,17	52	95,0	125,8
81,5	—	—	55,88	47,5	104,5	138,4
86,1	—	—	51,76	44	107,0	141,7
86,8	—	—	51,17	43,5	107,25	142,0
89,2	—	—	49,41	42	105,5	139,7
93,8	—	—	44,70	38	98,0	129,8
96,3	—	—	42,35	36	103,5	137,1
97,7	—	—	40,58	34,5	105,5	139,7
98,6	—	—	40,00	34	106,0	140,4
100,3	81,8	0,9	38,23	32,5	110,0	145,7
100,9	82,4	4,2	38,23	32,5	111,0	147,0
101,9	83,2	8,5	37,64	32	111,5	147,7
103,4	84,4	15,1	37,64	32	114,0	151,0
104,4	85,2	19,4	36,47	31	117,5	155,6
106,8	87,2	30,3	36,47	31	126,0	166,9
108,8	88,8	39,0	35,29	30	130,0	170,8
111,2	90,8	49,9	35,29	30	150,0	198,7
113,2	92,4	58,6	32,94	28	145,0	192,0
115,6	94,4	69,5	29,41	25	109,5	145,0
118,1	96,4	80,4	25,88	22	95,0	125,8
120,1	98,0	89,1	24,70	21	83,0	109,9
122,5	99,8	98,9	23,52	20	76,0	100,7

Propriétaire-Gerant : George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF

Digitized by Google

QUELQUES OBSERVATIONS

SUR

LE PHOSPHATE AMMONIACO-MAGNÉSIEN

PAR M. E. SELLIER

Chimiste en chef du Laboratoire A. VIVIEN.

A l'occasion d'une étude sur le dosage de l'ammoniaque dans les végétaux, j'ai dû reprendre la question de la décomposition du phosphate ammoniaco-magnésien par la magnésie à l'ébullition.

En 1864, BOUSSINGAULT a étudié cette décomposition et trouvé qu'elle n'est pas complète.

En 1880, PELLET[1] a publié une note sur le même sujet; il a constaté la décomposition complète du phosphate ammoniaco-magnésien non dissous, par la magnésie, mais il n'a pas indiqué dans quelles conditions avait été préparé le produit sur lequel il a opéré. Dans un autre mémoire[2] publié la même année, PELLET dit que dans le cas où on dose l'ammoniaque dans un produit végétal contenant ce corps à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien, il faut d'abord traiter le produit à analyser par un acide, au bain-marie; il assure avoir reconnu la stabilité du phosphate ammoniaco-magnésien quand on le traite à l'ébullition par la magnésie en présence de substances organiques végétales. Cette affirmation était appuyée sur ce fait que les dosages par distillation directe sont toujours plus faibles que ceux obtenus après traitement par un acide. Cette différence existe réellement mais elle s'explique plus vraisemblablement par l'action de l'acide chlorhydrique sur les amides de certains acides amidés, par exemple sur l'asparagine et la glutamine. Je reviendrai sur cette question dans une autre note.

En 1886, BERTHELOT et ANDRÉ[3] déclarent que la magnésie est incapable de déplacer complètement l'ammoniaque des sels doubles, particulièrement dans le chlorure et le phosphate double d'ammonium et de magnésium. Bien plus, la soude elle-même serait aussi impuissante lorsqu'elle agit après la magnésie.

Cette assertion fut contredite quelques jours après par Th. SCHLŒSING[1]; cet auteur a obtenu le déplacement complet de l'ammoniaque dans le chlorure d'ammonium et le phosphate ammoniaco-magnésien, aussi bien par la magnésie que par la soude.

Il est d'autre part absolument certain que la magnésie déplace toujours rapidement la totalité de l'ammoniaque dans le chlorure d'ammonium, dans les conditions ordinaires du *dosage* de l'ammoniaque; de nombreuses analyses sont là pour l'affirmer, et il suffit d'étudier les distillats par fractionnement pour s'en convaincre.

Il n'en restait pas moins pour le phosphate ammoniaco-magnésien des affirmations contradictoires et pourtant maintenues avec conviction par leurs auteurs; c'est ce qui m'a déterminé à refaire quelques essais. J'ai d'abord préparé moi-même un phosphate ammoniaco-magnésien par double décomposition du chlorure de magnésium, du phosphate de sodium et du chlorure d'ammonium, en solution nettement ammoniacale. Le précipité fut lavé très longtemps à l'eau distillée et desséché à la température ordinaire sur du chlorure de calcium; le produit obtenu est désigné par A, dans le tableau annexé à la présente note. En même temps je me suis procuré chez deux fabricants de produits chimiques réputés, du phosphate ammoniaco-magnésien cristallisé, dit chimiquement pur; ce sont les produits correspondant aux lettres B et C.

Dans ces phosphates j'ai dosé l'ammoniaque :

1° Par distillation directe avec la magnésie;

2° Par distillation avec la magnésie, mais après avoir dissous le phosphate dans l'acide chlorhydrique;

3° Par distillation directe avec la lessive de soude.

J'ai également déterminé la perte à 120° et le pyrophosphate de magnésium obtenu par calcination; de cette dernière valeur j'ai calculé PO^4Mg pour reconstituer la composition centésimale.

Le phosphate A se décompose aussi bien par la magnésie que par la soude; le produit B ne cède la totalité de son ammoniaque qu'à la soude; le phosphate C n'est pas pur, le ren-

1. *Revue des Industries et des sciences chimiques et agricoles*, 1880, 3, 339.
2. *Etudes nouvelles sur les jus et pulpes de diffusion*, 1880, 61. Paris; voyez aussi *A. ch. anal.*, 1901, 5, 456.
3. *C. r.*, 1886.

Digitized by Google

dement élevé en pyrophosphate indique qu'il doit contenir du phosphate de magnésie qui a pu se former lors de la précipitation.

Ces premiers résultats n'éclairaient nullement la question; au contraire, ils la compliquaient singulièrement puisqu'ils faisaient prévoir qu'on peut rencontrer des phosphates ammoniaco-magnésiens ayant des propriétés différentes vis-à-vis de la magnésie agissant à l'ébullition.

J'ai alors préparé des phosphates doubles en faisant varier les conditions de précipitation :

1° Par double décomposition du phosphate de sodium, du chlorure de magnésium et du chlorure d'ammonium;

a En solution ammoniacale	avec excès de phosphate	D
	avec excès de sel magnésien	E
b En solution rendue légèrement acide par l'acide citrique	avec excès de phosphate	F
	avec excès de sel magnésien	G
c En solution neutralisée	avec excès de phosphate	H
	avec excès de sel magnésien	I

2° Par double décomposition du phosphate de sodium, du sulfate de magnésium et du chlorure d'ammonium :

a Avec excès de phosphate, en solution neutre		J
b Avec excès de sel magnésien, en solution acide		K
c En solution ammoniacale	avec excès de phosphate	L
	avec excès de sel magnésien	M

La dessiccation a toujours eu lieu à la température ordinaire sur du chlorure de calcium.

Dans les phosphates D, E, F, G, H, I, je n'ai dosé l'azote ammoniacal que par distillation directe par la magnésie et par distillation magnésienne après dissolution dans l'acide chlorhydrique; la faible quantité de précipité obtenue ne permit pas de faire la distillation avec la soude; les deux premières ayant été faites en double et concordant d'une manière satisfaisante, leurs résultats suffisent.

%	Calculé	A	B	C	D	E	F	G
Azote — Distillation directe avec la magnésie.		6,008	4,802	4,240	5,902	5,725	5,542	5,563
Azote — Distillation par la magnésie après dissolution dans l'ac. chlorhydrique.	5,714	6,080	5,417	5,283	5,857	5,749	5,569	5,563
Azote — Distillation directe avec la lessive de soude		6,052	5,414	5,249	—	—	—	—
Perte à 120°		42,30	43,10	39,15	44,55	45,10	43,49	44,09
Pyrophosphate de magnésium		45,2	46,50	48,28	44,85	44,85	45,85	45,42
PO^4Mg	48,57	48,45	49,84	51,75	48,08	48,08	49,15	48,69
AzH^4	7,35	7,82	6,96	6,75	7,53	7,39	7,16	7,24
6 aq (par différence)	44,08	43,73	43,20	41,50	44,39	44,53	43,69	44,07

%	H	I	J	K	L	M	N
Azote — Distillation directe avec la magnésie.	5,767	5,646	5,670	5,598	4,530	5,650	5,320
Azote — Distillation par la magnésie après dissolution dans l'ac. chlorhydrique.	5,734	5,629	5,686	5,686	5,967	—	5,705
Azote — Distillation directe avec la lessive de soude	—	—	5,686	5,644	5,923	5,615	5,740
Perte à 120°	44,87	43,37	44,00	44,75	39,25	43,50	43,40
Pyrophosphate de magnésium	45,50	45,50	44,93	45,14	45,25	45,00	45,80
PO^4Mg	48,77	48,77	48,17	48,39	48,51	48,24	49,09
AzH^4	7,37	7,23	7,31	7,31	7,61	7,22	7,38
6 aq (par différence)	43,86	44,00	44,52	44,30	43,88	44,54	43,53

Seul le produit L montre la même anomalie que le phosphate B; je rappelle qu'il a été préparé par double décomposition du phosphate de sodium, du sulfate de magnésium et du chlorure d'ammonium en solution rendue nettement ammoniacale; il y avait excès de

Digitized by Google

phosphate de sodium. Le phosphate obtenu dans les mêmes conditions, mais avec excès de sel magnésien, est totalement décomposable par la magnésie.

Pour vérifier ce fait curieux, j'ai refait la préparation L; le lavage a été un peu plus prolongé. Ce nouveau phosphate est désigné par la lettre N. La décomposition par la magnésie est encore incomplète, mais la différence est plus minime.

Les phosphates N et B ont été soumis à un nouveau lavage prolongé, avec de l'eau distillée froide ; j'ai retrouvé :

Azote	B	N
Par distillation avec la magnésie	4,704	5,002
Par distillation avec la soude	5,516	5,544

Les différences persistent.

Ces essais montrent que, selon les conditions qui ont présidé à sa préparation, le phosphate ammoniaco-magnésien peut ne pas être entièrement décomposable par la magnésie seule agissant à l'ébullition. Cette constatation pourrait expliquer les divergences d'opinion des auteurs cités en commençant.

Quelle est l'explication du fait? Les données analytiques que j'ai recueillies dans les essais que je viens d'exposer sont insuffisantes pour la donner et les circonstances ne me permettent pas de compléter mes recherches dans ce sens. La comparaison des rendements en pyrophosphate de magnésium ne donne aucune indication utile; pour ce dosage comme pour celui de l'ammoniaque, on constate entre les diverses préparations des écarts très sensibles qui indiquent, semble-t-il, que le phosphate ammoniaco-magnésien n'est pas un composé bien défini. Les examens microscopiques m'ont permis de vérifier les différences de cristallisation qu'on a déjà signalées entre les solutions acides et alcalines; en solution ammoniacale j'ai obtenu de très petits prismes agglomérés en étoiles; en solution acide de gros cristaux orthorhombiques isolés et très nets.

Je souhaite qu'un collègue plus heureux reprenne la question et puisse en donner la solution; dans tous les cas, le résultat de mes expériences sera d'avoir fixé les conditions de préparation qu'il est nécessaire de réaliser pour obtenir le phosphate spécial. Je fais observer que ces conditions sont exactement celles de la précipitation complète; c'est peut-être en opérant sur les produits de précipitations fractionnées que l'on trouvera l'explication de l'anomalie que j'ai signalée.

Saint-Quentin, Février 1902.

LE PROCÉDÉ RABE

ET

LA FABRICATION DE L'ACIDE SULFURIQUE PAR LES MÉTHODES DE CONTACT

PAR M. KALTENBACH

Ingénieur des Arts et Manufactures.

Les expériences faites pendant ces dernières années sur les différents procédés de contact pour la fabrication de l'acide sulfurique ont nettement établi que ces procédés ne sont avantageux que lorsqu'il s'agit de la production d'acide concentré (à 66° et au-dessus). Dans l'état actuel de l'industrie, il n'est pas possible de concurrencer les chambres de plomb pour la fabrication des acides à bas degrés (60° et au-dessous).

On peut facilement s'en rendre compte en comparant les facteurs principaux qui influent sur le prix de revient de l'acide.

Les matières premières sont les mêmes, et leur utilisation est aussi parfaite dans un cas que dans l'autre ; les facteurs qui entrent en ligne de compte se réduisent donc à :

1°. — La consommation de charbon.
2°. — Les frais de premier établissement des usines.
3°. — La main-d'œuvre.
4°. — La consommation de salpêtre.

Digitized by Google

Examinons successivement ces différents facteurs.

1°. — La consommation de charbon. Une chambre de plomb bien établie et bien conduite consomme environ 12 °/₀ de charbon du poids de SO^4H^2 (monohydrate) produit. Or, avec les nouveaux procédés on est bien arrivé à réduire la consommation de charbon dans l'appareil de contact à 10 °/₀ et moins du poids d'anhydride produit, mais il faut ajouter que la circulation des gaz dans les appareils de purification et les diverses manipulations de l'acide exigent des moteurs mécaniques qui entraînent une dépense de charbon supplémentaire. Cette dépense est d'autant plus grande *que la pression des gaz traversant les purificateurs est plus élevée*.

L'un des grands avantages du procédé Rabe est précisément d'avoir réduit cette pression à une valeur très faible. La force nécessaire pour le mouvement des gaz dans une installation fabriquant par jour 6.000$^{kg.}$ d'acide concentré, n'excède pas *cinq chevaux vapeur*. Un chiffre aussi bas n'a pas été réalisé par les procédés concurrents.

Au total, la consommation de charbon de l'appareil de contact complet est au maximum de 20 °/₀ du poids de l'anhydride fabriqué. En pratique et avec une bonne surveillance, — surveillance qui joue un rôle important dans le bon fonctionnement des appareils de contact, — on arrive à diminuer ce chiffre et à le ramener aux environs de 10 °/₀. On voit par l'examen de ces chiffres que les nouveaux procédés ne présentent pas d'avantages sur les anciens au point de vue de la consommation de charbon.

2°. — Les frais de premier établissement des procédés de contact (en y comprenant les licences à payer aux inventeurs) sont dans les meilleures conditions, — telles qu'elles sont par exemple réalisées actuellement par le procédé Rabe, — légèrement plus grands que ceux d'une chambre de plomb correspondante, *sans concentration*.

3°. — La main-d'œuvre est sensiblement la même.

4°. — La seule raison d'une économie possible pour la fabrication de l'acide à bas degré par l'intermédiaire des appareils de contact serait donc la suppression de l'emploi du salpêtre. Or, cette consommation a été considérablement réduite depuis quelques années et n'atteint plus guère, dans les usines bien conduites, qu'environ 1$^{kg.}$ de salpêtre pour 100$^{kg.}$ de monohydrate. On cite une importante usine du Nord de la France dans laquelle la consommation d'acide nitrique calculée sur une année entière n'aurait été que de 0,579 °/₀ H^2SO^4.

L'économie des procédés de contact n'apparaît donc que dans la fabrication de l'acide concentré à 66°, monohydrate ou anhydride, par la suppression de la concentration dans le platine et dans d'autres appareils coûteux ou par celle des procédés compliqués employés auparavant pour la préparation de l'anhydride.

Les procédés de contact demandent à être appliqués avec un grand discernement. Depuis qu'ils sont employés industriellement, on est arrivé de plus en plus à se rendre compte que les conditions les plus avantageuses de leur application, tant au point de vue des frais de premier établissement, qu'au point de vue de l'économie du travail, sont réalisées lorsqu'on produit *à la fois* de l'anhydride et de l'acide des chambres.

La raison en est la suivante : La transformation des dernières particules d'anhydride exige une très grande quantité de masse de contact, ce qui augmente sensiblement le prix de l'installation. Ce fait a été confirmé par les récents essais et les brevets pris par la maison Meister, Lucius et Brüning, de Hœchst. Il est beaucoup plus avantageux de se contenter d'un appareil de contact réduit et d'envoyer dans une petite chambre de plomb additionnelle les gaz non condensés et dilués. L'appareil de contact transforme alors en anhydride au minimum 70 °/₀ de l'acide sulfureux des gaz (en moyenne, on arrive facilement à 80 °/₀ et même 90 °/₀), et le reste est utilisé dans une chambre de plomb de dimensions restreintes.

On munit celle-ci de tours à plateaux qui, lorsqu'elles sont convenablement installées, permettent de réaliser une économie sérieuse sur le volume de la chambre. Une petite quantité de gaz des fours de grillage est envoyée en outre directement à la chambre.

Les chambres de plomb existantes peuvent être utilisées en combinaison avec les appareils de contact, ces derniers remplacent alors simplement les appareils de concentration et la capacité de production des installations existantes est, par suite, augmentée dans des proportions considérables.

On produit donc ainsi à la fois de l'acide des chambres et de l'anhydride, que l'on mélange ensemble de façon à obtenir un acide de concentration voulue.

La plupart des procédés actuels, en particulier ceux qui suppriment totalement les chambres de plomb, pêchent soit par les frais d'établissement trop élevés, soit par la consommation trop grande de charbon nécessitée par la mise en mouvement à pression élevée des gaz traversant les purificateurs. On a constaté d'une façon de plus en plus évidente que ces frais d'établissement nécessitaient des amortissements tellement élevés que les avantages des nouveaux procédés sur les anciens étaient diminués jusqu'à devenir complètement nuls.

Digitized by Google

Dans le procédé RABE, par contre, on est arrivé, pendant ces dernières années, à diminuer constamment les frais d'installation ; d'autre part, la pression nécessaire pour le mouvement des gaz est très faible. Un des autres avantages de ce procédé est qu'il permet l'emploi de matières premières de qualité plus ordinaire que les autres procédés.

Certains procédés, notamment celui du VEREIN FÜR CHEMISCHE INDUSTRIE, à Mannheim, qui utilise les pyrites grillées comme matière de contact, paraissent très tentants à première vue. Cependant un examen approfondi montre bien vite qu'il ne présente guère d'avantages pratiques. A Mannheim, on transforme directement en anhydride par de la pyrite grillée environ 60-70 % de l'acide sulfureux provenant des fours de grillage. Cette première portion d'anhydride une fois condensée, on filtre à nouveau les gaz et on les envoie à travers un deuxième appareil de contact dont la masse active est le platine.

Les frais de premier établissement sont élevés, car il faut pour ainsi dire construire deux fabriques, l'une pour le traitement par la pyrite grillée, l'autre pour le traitement par le platine. On ne peut guère faire beaucoup d'économie sur cette dernière, car les gaz qu'on y traite sont très dilués et nécessitent des appareils puissants. Des expériences scientifiques faites avec beaucoup de soin ont démontré que les gaz ne contenant plus que 30 % de l'acide sulfureux total, nécessitaient plus de 60 % de la quantité de platine qui serait nécessaire pour transformer la totalité de ce gaz en anhydride.

L'anhydride formé dans le deuxième appareil de contact et qui est dilué dans un grand volume de gaz, ne se condense que difficilement et seulement dans des appareils de grandes dimensions. Enfin, les gaz dilués ne fournissent plus qu'une chaleur de réaction minime qui ne peut être qu'imparfaitement compensée par de la chaleur additionnelle empruntée au premier appareil ; il en résulte donc une consommation de charbon plus élevée. Il est clair que la complication des appareils augmente les frais de main-d'œuvre et de réparations.

Le procédé RABE exploité par M. NIEDENFÜHR, de Berlin, a été installé pour la première fois en 1896. Cette installation a déjà été agrandie en 1897. Une autre usine construite à Presbourg fonctionne depuis plus de deux ans. Une installation très importante pouvant produire par jour 30.000$^{kg.}$ d'acide concentré vient d'être mise en marche à Laszyhütte, en Silésie. Son fonctionnement a pleinement confirmé les prévisions de M. NIEDENFÜHR en ce qui concerne la force minime nécessitée par le mouvement des gaz. Il y a actuellement en fonctionnement ou en montage six usines fonctionnant d'après le procédé RABE ; une licence a été vendue pour l'Espagne.

La production journalière d'anhydride au-dessous de laquelle il n'est pas avantageux de descendre dans une installation d'essai, afin de pouvoir se rendre compte des résultats économiques du procédé, est de 3.000 à 3.500$^{kg.}$.

Une usine pouvant produire par jour 6.000$^{kg.}$ d'anhydride dissous dans l'acide sulfurique, construite avec les derniers perfectionnements d'après le procédé combiné (fours de grillage mécaniques, tours à plateaux, etc.), coûte environ 205.000$^{fr.}$; une usine produisant le double revient à environ 300.000$^{fr.}$

Paris, le 25 janvier 1902.

LES PERCARBONATES

PAR F. Mollwo PERKIN

MM. CONSTAM et von HANSEN (*Z. f. Electroch.*, 3, 137) ont montré que quand on électrolyse dans un vase convenable une solution aqueuse concentrée et bien refroidie de carbonate de potassium, il se forme à l'anode, comme produit principal, du percarbonate de potassium tandis que l'hydrogène se dégage à la cathode.

La réaction qui se produit peut être représentée par les équations suivantes :

$$2K^2CO^3 = K^2C^2O^6 + 2K$$
$$2K + 2HOH = 2KOH + H^2$$

C'est pourquoi il faut supposer que les carbonates en solutions aqueuses sont ionisés en ions M et MCO^3, par analogie avec l'acide sulfurique qui, en solution convenablement concentrée, est décomposé en ions H et HSO^4.

Dans la préparation du percarbonate de potassium il est essentiel d'employer une solution aussi concentrée que possible, car en solution diluée le carbonate de potassium a une plus grande tendance à former trois ions : 2K et CO^3; en outre, le percarbonate de

Digitized by Google

potassium est moins soluble dans les solutions concentrées que dans les solutions étendues de carbonate de potassium.

Une solution saturée de carbonate de potassium a un poids spécifique de 1,550 à 1,560: c'est la densité de la solution que l'on devra utiliser et on obtient les résultats les meilleurs en opérant:

a) A une température maintenue aussi bien que possible au-dessous de 0°;

b) Avec une haute densité de courant, de 30 à 60^{a}. par décimètre carré;

c) Avec un voltage de 7 à 8^{v}.

MM. Constam et von Hansen emploient comme cathode une lame de platine ou de nickel, et un fil de platine en forme de spirale comme anode. Durant l'électrolyse, il est souvent difficile de maintenir la température au-dessous de 0° même en plongeant l'appareil tout entier dans un mélange réfrigérant aussi, pour préparer de petites quantités de percarbonate de potassium, allons-nous décrire l'appareil qui nous a donné les résultats les plus satisfaisants.

Il se compose d'un vase poreux contenant la solution cathodique, solution de carbonate de potassium suffisamment concentrée, et d'un tube de plomb plongeant dans ce vase poreux, qui constitue la cathode, enroulé en spirale et dans lequel passe un courant d'eau glacée. La solution anodique est versée dans un vase extérieur, placé lui-même dans un troisième vase, contenant le mélange réfrigérant.

L'anode est constituée par un fort fil de platine enroulé sur le côté extérieur du vase poreux. Afin de faciliter la circulation de la solution durant l'électrolyse, il est nécessaire de faire passer un courant d'air d'une rapidité convenable, à travers la solution anodique.

Au bout de deux heures environ, on arrête l'électrolyse. Le mélange anodique est filtré en se servant d'une essoreuse, puis sans être lavé étendu sur une plaque poreuse et séché ensuite dans un courant d'air sec. Au fur et à mesure que le sel se dessèche, sa couleur qui, au début, est distinctement bleue, devient graduellement de plus en plus claire, et quand le sel est tout à fait sec, il est presqu'incolore.

Pour préparer de grandes quantités de percarbonate de potassium von Hansen (*Z. f. Electroch.*, 3, 445) emploie une méthode qui repose sur le fait que durant l'électrolyse le poids spécifique du mélange diminue.

L'appareil se compose d'un vase poreux contenant la solution cathodique et qui se trouve placé dans le vase anodique. Ce dernier est muni d'un large tube assujetti sur le côté et près du sommet. Au fond du vase anodique passe également un tube de verre dans lequel l'écoulement de la solution concentrée de carbonate de potassium se fait lentement. Celle-ci, grâce à son poids spécifique plus élevé, ne se mélange pas avec la solution en voie d'électrolyse mais reste au fond et fait graduellement couler, sur une essoreuse, par le large tube, la solution supérieure contenant le percarbonate.

L'appareil peut être maintenu de cette façon continuellement en marche, et l'on peut obtenir en une seule opération de grandes quantités de percarbonate de potassium.

Quand il est tout à fait sec, le percarbonate de potassium placé dans des flacons bien bouchés peut se conserver sans décomposition pendant un temps assez long. Etant très hygroscopique il se décompose rapidement à l'air humide.

Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose en carbonate neutre de potassium avec dégagement d'oxygène et d'acide carbonique :

$$K^2C^2O^6 = K^2CO^3 + CO^2 + O$$

Le percarbonate de potassium possède des propriétés oydantes très énergiques : additionné à une solution d'iodure de potassium à la température ordinaire, l'iode est mis en liberté après addition d'acide, mais si la solution d'iodure est refroidie à 0°, l'iode est mis en liberté sans addition préalable d'acide. Il blanchit le coton, la laine et la soie et décolore l'indigo. Il transforme le sulfure de plomb en sulfate :

$$PbS + 4K^2C^2O^6 = PbSO^4 + 4K^2CO^3 + 4CO^2.$$

De même que le peroxyde d'hydrogène, le percarbonate de potassium agit également comme agent oxydant ainsi que le montrent les trois équations suivantes :

$$MnO^2 + K^2C^2O^6 = MnCO^3 + K^2CO^3 + O^2$$
$$PbO^2 + K^2C^2O^6 = PbCO^3 + K^2CO^3 + O^2$$
$$Ag^2O + K^2C^2O^6 = Ag^2CO^3 + K^2CO^3 + O$$

La potasse caustique le transforme en carbonate de potasse et peroxyde d'hydrogène.

Soumis à l'action de l'acide sulfurique dilué, il donne également du peroxyde d'hydrogène :

$$K^2C^2O^6 + H^2SO^4 = K^2SO^4 + 2CO^2 + H^2O^2.$$

Digitized by Google

Cette réaction constitue une méthode pour le dosage de la quantité de percarbonate contenue dans un échantillon donné, le peroxyde d'hydrogène produit étant ensuite déterminé au moyen d'une liqueur titrée de permanganate de potassium :

$$2KMnO^4 + 3H^2SO^4 + 5H^2O^2 = 5O^2 + K^2SO^4 + 2MnSO^4 + 8H^2O.$$

Le percarbonate de potassium n'est jamais obtenu tout à fait pur, il contient toujours une quantité plus ou moins grande de bicarbonate de potassium et des traces de carbonate neutre de potassium. MM. Constam et von Hansen ont essayé de le purifier en préparant une solution saturée à 0° et refroidissant au-dessous de — 15°, mais même à cette basse température il ne se produit aucune cristallisation.

A basse température, le percarbonate de potassium est seulement soluble en petites quantités dans la potasse caustique concentrée. Un produit presque pur peut être obtenu en faisant digérer le percarbonate de potassium dans une solution concentrée de potasse caustique à — 5° ou — 10°. La potasse caustique transforme le bicarbonate en carbonate neutre de potassium lequel entre en solution. Le percarbonate est alors filtré et lavé avec de l'alcool absolu dans lequel il est presqu'insoluble. Par ce moyen on obtient du percarbonate de potassium exempt d'alcali et titrant de 95 à 99 pour 100.

En préparant le percarbonate de potassium il est extrêmement important de maintenir la solution de carbonate de potassium à saturation complète, sans quoi il est pratiquement impossible d'obtenir du percarbonate à l'état solide. Il est également nécessaire de maintenir la solution à 0° et d'employer une haute densité de courant, car avec une faible densité de courant le bicarbonate de potassium a tendance à se former.

Etant donnée la légère solubilité dans l'eau, à basse température, des carbonates de sodium et d'ammonium, il n'a pas encore été possible jusqu'à présent de préparer leurs percarbonates à l'état solide ; cependant quand on électrolyse des solutions de ces carbonates, on obtient évidemment de petites quantités de percarbonates, car après l'électrolyse la solution possède des propriétés oxydantes.

L'ACIDE SULFURIQUE

ET SA FABRICATION PAR LE PROCÉDÉ DE CONTACT par le Dr KNIETSCH

Tableau permettant de trouver la teneur d'un acide fumant en anhydride libre, d'après le SO^3 total déterminé analytiquement.

SO^3		SO^3		SO^3		SO^3		SO^3		SO^3		SO^3	
Total	Libre	Total	Libre	Total	Libre	Total	Libre	Total	Libre	Total	Libre	Total	Libre
81,63	0,0	84,3	14,5	87,0	29,2	89,6	43,4	92,2	57,5	94,8	71,7	97,4	85,8
81,7	0,4	84.4	15,1	87,1	29,8	89,7	43,9	92,3	58,1	94,9	72,2	97,5	86,4
81,8	0,9	84,5	15,6	87,2	30,3	89,8	44,5	92,4	58,6	95,0	72,8	97,6	86,9
81,9	1,5	84,6	16,2	87,3	30,9	89,9	45,0	92,5	59,2	95,1	73,3	97,7	87,5
82,0	2,0	84,7	16,7	87,4	31,4	90,0	45,6	92,6	59,7	95,2	73,9	97,8	88,0
82,1	2,6	84,8	17,2	87,5	31,9	90,1	46,1	92,7	60,3	95,3	74,4	97,9	88,6
82,2	3,1	84,9	17,8	87,6	32,5	90,2	46,6	92,8	60,8	95,4	75,0	98,0	89,1
82,3	3,6	85,0	18,3	87,7	33,0	90,3	47,2	92,9	61,3	95,5	75,5	98,1	89,7
82,4	4,2	85,1	18,9	87,8	33,6	90,4	47,7	93,0	61,9	95,6	76,1	98,2	90,2
82,5	4,7	85,2	19,4	87,9	34,1	90,5	48,3	93,1	62,4	95,7	76,6	98,3	90,7
82,6	5,3	85,3	20,0	88,0	34,7	90,6	48,8	93,2	63,0	95,8	77,1	98,4	91,3
82,7	5,8	85,4	20,5	88,1	35,2	90,7	49,4	93,3	63,5	95,9	77,7	98,5	91,8
82,8	6,4	85,5	21,0	88,2	35,8	90,8	49,9	93,4	64,1	96,0	78,3	98,6	92,4
82,9	6,9	85,6	21,6	88,3	36,3	90,9	50,5	93,5	64,6	96,1	78,8	98,7	92,9
83,0	7,5	85,7	22,2	88,4	36,8	91,0	51,0	93,6	65,2	96,2	79,3	98,8	93,5
83,1	8,0	85,8	22,7	88,5	37,4	91,1	51,6	93,7	65,7	96,3	79,9	98,9	94,0
83,2	8,5	85,9	23,2	88,6	37,9	91,2	52,1	93,8	66,2	96,4	80,4	99,0	94,6
83,3	9,1	86,0	23,8	88,7	38,5	91,3	52,6	93,9	66,8	96,5	81,0	99,1	95,1
83,4	9,6	86,1	24,3	88,8	39,0	91,4	53,2	94,0	67,3	96,6	81,5	99,2	95,6
83,5	10,2	86,2	24.9	88,9	39,6	91,5	53,7	94,1	67,9	96,7	82,0	99,3	96,2
83.6	10,7	86,3	25,4	89,0	40,1	91,6	54,3	94,2	68,4	96,8	82,6	99,4	96,7
83,7	11,3	86,4	26 0	89,1	40,6	91,7	54,8	94,3	69,0	96,9	83,1	99,5	97,3
83,8	11,8	86,5	26,5	89,2	41,2	91,8	55,4	94,4	69,5	97,0	83,7	99,6	97,8
83,9	12,3	86,6	27,0	89,3	41,7	91,9	55.9	94,5	70,1	97,1	84,2	99,7	98,4
84,0	12,9	86,7	27,6	89,4	42,3	92,0	56,4	94,6	70,6	97,2	84,8	99,8	98,9
84,1	13,4	86,8	28,1	89,5	42,8	92,1	57,0	94,7	71,2	97,3	85,3	99,9	99,5
84,2	14,0	86,9	28,7										

Digitized by Google

L'ÉCLAIRAGE PAR INCANDESCENCE

AU MOYEN DE

L'ACÉTYLÈNE & LA CARBURATION DE L'ACÉTYLÈNE [1]

PAR LE Dr N. CARO

Il est assez difficile pratiquement d'obtenir le mélange exact d'air et de gaz, c'est-à-dire de donner aux orifices d'échappement de l'acétylène et d'admission d'air des dimensions réciproques exactes, car les différences, quoique légères, qui existent dans les gabarits d'ouvertures et que l'on ne peut éviter dans la fabrication, exercent une influence considérable sur le fonctionnement du brûleur.

Les becs du commerce subissent cette influence à un très haut degré. Il y a des becs provenant d'une seule et même fabrique qui fonctionnent à la perfection, et avec lesquels le manchon n'est pas traversé à une pression de 40 à 50mm. et, d'autre part, on rencontre des becs qui ne peuvent être employés qu'à une pression élevée qui dépasse 110mm.

Ces difficultés auxquelles on se heurte dans la production des becs à incandescence par l'acétylène et que l'on ne peut éviter même en apportant les plus grands soins à la fabrication, constituent un obstacle sérieux qui retarde leur adoption.

Un autre inconvénient découle de la construction même des brûleurs.

Comme cela a déjà été indiqué dans mon précédent article, le bon fonctionnement des brûleurs en usage pour l'éclairage à l'incandescence par l'acétylène dépend de l'obtention dans le tube du bec, présentant un diamètre convenable, d'un mélange d'air et de gaz déterminé qui ne fasse pas explosion dans ce tube.

Pour obtenir ce mélange gazeux, il faut que l'acétylène s'échappe de l'orifice à une certaine pression, c'est-à-dire avec une certaine vitesse. Il est évident que ces rapports de vitesse ne se produisent que lorsque le bec est allumé, c'est-à-dire lorsque les gaz chauds forment un certain courant continu et atteignent ainsi une vitesse normale. Lorsque ce résultat n'est pas encore obtenu — tel est le cas par exemple au moment de l'allumage, — il se forme un mélange d'air et de gaz qui est explosif, par suite de la dimension que présente l'ouverture du bec, de sorte que le bec détone au moment de l'allumage.

De même, au moment de l'extinction, l'interception de l'arrivée du gaz provoque une perturbation dans la composition du mélange gazeux; il se forme également un mélange explosif et la flamme ne sort qu'après avoir effectué un retour.

La détonation qui a lieu au moment de l'allumage et de l'extinction, et qu'il est difficile d'éviter, exerce une influence très défavorable. Ces petites explosions provoquent un ébranlement du manchon qui en compromet la solidité; en outre, il se dépose dans la chambre de mélange de faibles quantités de suie et de goudron qui déterminent fréquemment une obstruction des orifices.

Un autre inconvénient inhérent aux brûleurs employés actuellement pour l'éclairage à incandescence par l'acétylène consiste dans l'obligation qu'impose la construction du brûleur de suspendre latéralement les corps incandescents. Cette suspension nécessite l'emploi de supports en métal qui se ploient facilement sous l'action de la chaleur et entraînent par ce fait une détérioration du corps incandescent. Ces inconvénients sont d'autant plus regrettables qu'ils sont solidaires du système même des becs et qu'ils sont partant inévitables.

J'ai la conviction que l'on trouvera, dans un temps plus ou moins rapproché, un système qui sera exempt de ces inconvénients et dont l'apparition sera accueillie avec la plus vive satisfaction, car l'éclairage à l'incandescence par l'acétylène constitue un facteur économique extrêmement important, de nature à influencer d'une façon très favorable le développement de l'industrie de l'acétylène.

Les expériences faites avec les brûleurs à incandescence par l'acétylène et que l'on a consignées dans les deux tableaux annexés (II et III), ont démontré que déjà les systèmes actuels donnent d'excellents résultats. Comme on peut le voir, le rendement moyen est de 3 bougies et demi par litre et par heure à une pression de 100mm.; en outre, des expériences de durée, dont les résultats sont représentés graphiquement dans le tableau III, ont démontré que la lumière de l'acétylène dans l'éclairage par incandescence ne perd que très peu avec le temps.

Comme on le voit d'après ces données, le maximum de pouvoir éclairant n'est pas obtenu dès le début mais seulement après une combustion de vingt heures environ. Cela provient de ce que les manchons incandescents actuels n'ont pas de forme correspondant à celle de la flamme. Ce n'est qu'en brûlant qu'ils se dilatent et peuvent ainsi développer le maximum de pouvoir éclairant.

1. Pour la première partie de cet article, voyez *R. G. C.*, 1901, 4, 571.

Digitized by Google

TABLEAU II.

Mesures photométriques de brûleurs à incandescence par l'acétylène.

Brûleurs	Consommation annoncée en litres et par heure.	Consommation réelle en litres et par heure.	Pression en millimètres.	Pouvoir éclairant en bougies HEFNER.	Pouvoir éclairant par litre et par heure.
A. C. A. G.	10	7,0	80	16,8	2,40
—	10	8,0	100	26,4	3,30
—	10	9,5	120	32,8	3,45
A. C. A. G.	15	14,5	80	41,0	2,82
—	15	16,0	100	50,74	3,17
—	15	17,0	120	55,28	3,25
A. C. A. G.	15	13,5	80	15,2	1,12
—	15	15,5	100	41,6	2,70
—	15	17,0	120	57,6	3,28
HÉRA	15	12,0	80	33,6	2,80
—	15	14,0	100	44,0	3,14
—	15	15,5	120	47,0	3,03
GÜNTNER	12	11,5	80	37,6	3,27
—	12	13,0	100	44,0	3,38
—	12	14,0	120	51,2	3,60
GÜNTNER	15	13,0	80	42,0	3,36
—	15	14,0	100	48,0	3,43
—	15	15,0	120	56,0	3,60
HEIL	20	22,0	80	67,5	3,05
HEIL	10	10,5	80	31,0	3,00
Corps incandescent	12	10,0	80	42,0	4,20
	12	10,5	100	44,4	4,23
EIGNER	12	11,5	120	51,8	4,60

TABLEAU III.

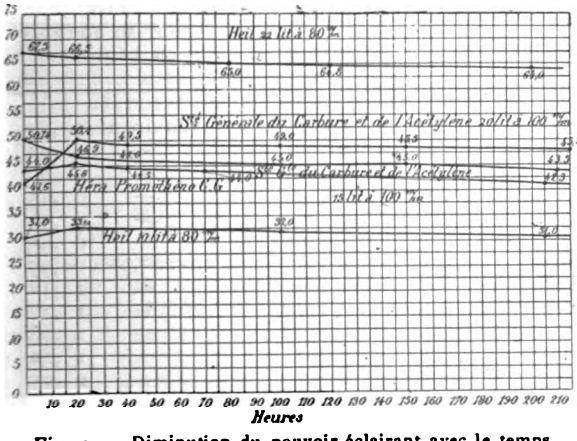


Fig. 1. — Diminution du pouvoir éclairant avec le temps.

Les expériences de durée ont également démontré la valeur considérable que présente une bonne épuration de l'acétylène.

Lorsque l'acétylène n'est pas épuré ou même lorsqu'il est mal épuré il se forme au bout de peu de temps, quelquefois même au bout de deux ou trois heures, à la surface des corps incandescents des taches qui se convertissent bientôt en trous. Les impuretés de l'acétylène et notamment le phosphore forment avec la matière des corps incandescents des composés facilement fusibles qui déterminent une détérioration immédiate des corps incandescents. Avec de l'acétylène bien épuré, ce fait ne se produit pas et les corps incandescents se maintiennent en parfait état de conservation.

La valeur économique de l'éclairage à incandescence par l'acétylène se trouve indiquée dans les tableaux IV et V qui montrent, à titre de comparaison, le coût d'un bec de 30 bougies. Ce tableau a été dressé d'après le travail bien connu de HERZFELD et FRÖHLICH, toutefois, on a tenu compte dans ce tableau des prix actuels du carbure, et de tous les autres agents d'éclairage tels que le gaz à l'eau, le gaz aérogène, la lampe NERNST, etc.

Comme le montre ce tableau comparatif, l'éclairage à l'incandescence par l'acétylène

Digitized by Google

tient le premier rang parmi tous les autres agents d'éclairage. Il présente à prix égal sur l'éclairage à incandescence par le gaz d'eau carburé, le gaz d'eau comprimé et le gaz d'eau simple, l'avantage de pouvoir être consommé économiquement dans un bec de petite taille, comme par exemple un bec de huit litres qui donne une répartition excellente de la lumière.

Considérant que pour tous les modes d'éclairage par incandescence, le prix des manchons, des verres, etc., est le même, il n'en a pas été tenu compte ici.

L'éclairage à l'incandescence par l'acétylène n'a pas dit son dernier mot. Indépendamment de ce qu'une grande consommation permet d'obtenir des rendements bien supérieurs à 5 bougies par litre, il est évident, au point de vue de l'éclairage par l'acétylène, qu'en appliquant à ce dernier les expériences faites avec le gaz de houille, on ne peut obtenir que d'excellents résultats.

L'éclairage moderne à incandescence par le gaz repose sur ce principe qu'on introduit dans la flamme de gaz non éclairante un corps solide qui est porté à l'incandescence par la chaleur de la flamme et répand à cet état des rayons lumineux. Ce rayonnement est dû en première ligne à la nature même de ce corps ainsi qu'à la chaleur que dégage la flamme. Cette chaleur est constituée d'abord par la température naturelle de la flamme du gaz, qui se trouve accrue artificiellement par ce fait qu'on ajoute au corps incandescent proprement dit des substances qui activent la combustion du gaz à la surface. L'oxyde de cérium est généralement employé dans ce but.

TABLEAU IV.

Prix des matières premières en francs et centimes.

1 mètre cube de gaz d'éclairage	environ	0 fr., 19 c.
1 litre de pétrole	—	0 ,25
1 litre d'alcool	—	0 ,45
1 kilogramme de benzine	—	0 ,38
1 — de carbure (280 à 300 l.)	—	0 ,25
1 mètre cube d'acétylène	—	1 ,00
1 — — (d'usines municipales)	—	1 ,85
1 — de gaz d'huile et d'acétylène (rapport de 1 à 3)	—	0 ,50
1 — — — comprimé	—	0 ,82
1 — de gaz d'huile	—	0 ,35
1 — — comprimé	—	0 ,50
1 — de gaz à l'eau	—	0 ,12
1 kilowatt-heure	—	0 ,80
1 mètre cube d'eau	—	0 ,20
1 — de gaz aérogène	—	0 ,58
1 — d'acétylène carburé	—	0 ,95

TABLEAU V.

Mode d'éclairage.	Consommation par bougie et par heure.	Prix pour 30 bougies en centimes.
Eclairage à l'incandescence par l'acétylène	0l.,30	environ 0c.,90
Gaz à l'eau carburé et incandescence	2 ,00	— 0 ,90
Gaz à l'eau comprimé	1l.,0 + 0,50 eau	— 0 ,90
Eclairage à l'incandescence par le gaz à l'eau	2l.,50	— 0 ,93
— — par le gaz d'huile	1 ,00	— 0 ,93
— — par le pétrole	0gr.,00125	— 0 ,95
— — par l'acétylène carburé	0l.,35	env. 0c.,96 à 0 ,97
— — par le gaz	2 ,00	— 1 ,12
— — par le gaz aérogène	0 ,77	— 1 ,3
— — par l'acétylène (usine municip.)	0 ,30	— 1 ,68
Gaz mixte (acétylène et gaz d'huile)	1 ,30	— 1 ,82
Acétylène	0 ,75	— 2 ,25
Pétrole	0gr.,00359	— 2 ,7
Lampe à arc	1,1 watt	— 2 ,72
Gaz d'huile	3l.,20	— 3 ,36
Acétylène (usine municipale)	0 ,75	— 4 ,20
Lampe Nernst	2 watts	— 4 ,50
Acétylène et gaz d'huile comprimés	1l.,80	— 4 ,76
Gaz à l'eau carburé	15 ,00	— 5 ,62
Gaz d'éclairage (bec rond)	10 ,00	— 5 ,62
— — (bec papillon)	11 ,5	— 6 ,45
Gaz d'huile comprimé	4 ,55	— 6 ,82
Lumière électrique par incandescence	3 wats,1	— 7 ,03

Digitized by Google

La température de la flamme de l'acétylène est très élevée. La flamme ordinaire de l'acétylène a une température de 1.650°. (Tableau VI); un mélange de 7,4 % d'acétylène et d'air donne une température de 2.420°; un mélange de 12,9 % d'acétylène et d'air donne une flamme de 2.260° et un mélange de 17,37 % d'acétylène et d'air donne une flamme de 2.100°.

TABLEAU VI.

Donnant en degrés centigrades quelques températures de flammes.

Acétylène	1650
74 % de C^2H^2	2420
12,9 %	2260
17,37 %	2100
Bec de la Société Générale A. C. A. G. (10 %)	1630
— Hera-Prometheus (12 %)	1720
— Güntner	1860
— Sérius	1630

En ce qui concerne la température de la flamme naturelle, on voit qu'elle parle en faveur de l'acétylène, mais on n'est pas encore définitivement fixé sur l'augmentation artificielle de cette température par la combustion des corps incandescents. Toutefois, plusieurs expériences m'ont démontré que les mélanges d'oxydes, tels qu'ils sont employés pour la préparation des manchons destinés à l'éclairage à l'incandescence par le gaz (soit 97 % d'oxyde de thorium pour 1 % d'oxyde de cérium), ne donnent pas avec l'acétylène les meilleurs résultats, mais qu'il convient, au contraire, de leur adjoindre, dans ce cas, d'autres oxydes.

Comme je l'ai déjà dit, la question de l'éclairage à l'incandescence par l'acétylène n'a pas encore été définitivement résolue. Toutefois, j'ai obtenu à une pression de 110mm., 4,50 bougies par litre et par heure, et je considère que cela ne constitue pas encore le maximum de rendement et que l'on peut parvenir à 5 bougies par litre et par heure.

Comme suite à la question de l'éclairage à l'acétylène par incandescence, je voudrais parler maintenant d'une nouvelle application de l'acétylène qui présente une importance d'autant plus grande qu'elle permet de surmonter de graves difficultés qui constituent encore, à l'heure actuelle, un obstacle au développement de l'acétylène.

Je veux parler de l'acétylène carburé qui, d'après un procédé breveté par M. Heil, de Francfort-sur-Mein, permet de saturer, avant son emploi, l'acétylène au moyen de vapeurs d'essence de pétrole, de benzine, de benzène, d'alcool, etc.

Je dois faire remarquer que mes expériences ont été faites avec un gaz obtenu par carburation de l'acétylène avec de la benzine et que mes données se rapportent exclusivement à ce gaz.

La carburation de l'acétylène dans un carburateur de construction extrêmement simple donne, suivant le degré de pression employé, des mélanges gazeux de composition suivante :

1° 100l. d'acétylène absorbent en moyenne 125gr. de benzine et donnent ainsi 150l. de mélange gazeux.

2° 100l. d'acétylène absorbent en moyenne 250gr. de benzine et donnent ainsi 200l. de mélange gazeux.

Dans ces conditions, le gaz n° 1 se compose de 66,6 % d'acétylène et de 33,4 % de vapeur de benzine, le gaz n° 2 se compose de 50 % d'acétylène et de 50 % de vapeur de benzine. Avec ces gaz, on a entrepris une série d'expériences qui ont donné les résultats suivants :

1° On a d'abord déterminé les limites d'explosion de ces gaz, d'après la méthode proposée par Kubierschky, pour les mélanges explosifs. On a trouvé les valeurs consignées dans le tableau VII. L'acétylène carburé se révèle, au point de vue de l'explosivité, comme plus favorisé que tous les autres modes d'éclairage, si on le compare aux autres mélanges gazeux explosifs.

2° Le pouvoir calorifique de l'acétylène carburé a été déterminé au calorimètre de Junker et a été évalué à 16.610Cal. pour le gaz n° 1 et à 18.640Cal. pour le gaz n° 2 ;

Le tableau VIII montre la comparaison avec d'autres agents d'éclairage.

Digitized by Google

TABLEAU VII.

Limite d'explosion de quelques mélanges gazeux.

Nature des mélanges.	Limite	
	Inférieure.	Supérieure.
Benzène	1,4	4,7
Alcool	4,0	?
Alcool méthylique	7,8	(18,0)
Ether éthylique	1,8	5,2
Hydrogène	9,5	64,7
Oxyde de carbone	14,3	74,6
Méthane	6,0	13,0
Gaz d'éclairage	8,0	19,0
Benzine	2,6	4,6
Acétylène	2,8	66,2
Gaz à l'eau	12,5	66,5
Air carburé	4,8	10,1
Acétylène carburé I	5,4	10,2
Acétylène carburé II	4,8	9,2

TABLEAU VIII.

Pouvoir calorifique de quelques gaz et vapeurs par mètre cube en calories.

Gaz de gazogène	950
Gaz à l'eau	3.020
Hydrogène	3.080
Gaz d'éclairage	5.000
Air carburé	12.000
Acétylène	14.000
Acétylène carburé	19.000

Comme on peut le voir, l'acétylène carburé possède une chaleur de combustion qui égale trois fois et demi celle du gaz d'éclairage et qui est de 30 °/o supérieure à celle de l'acétylène.

3° La température d'inflammation de l'acétylène carburé n° 2 a été évaluée à 582° ; la température d'inflammation de l'acétylène est de 480° et celle du gaz d'éclairage environ 600°.

4° On n'est pas parvenu à déterminer exactement la vitesse d'inflammation d'un mélange d'acétylène carburé et d'air; cette vitesse n'a pu être évaluée qu'empiriquement, en l'observant dans un tube de $10^{m.}$ de longueur environ. Cette vitesse comporte approximativement avec un mélange de 8 °/o d'acétylène carburé n° 2 et 92 °/o d'air, $3^{m.},8$ à la seconde, c'est-à-dire que cette vitesse égale les 3/4 de la vitesse de l'acétylène pur, déterminée par Le Chatelier, comme étant de $0^{m.},18$ à la seconde pour un mélange de 2,9 °/o de gaz et d'air, de $5^{m.}$ pour un mélange de 8 °/o d'acétylène et d'air et de $10^{m.}$ pour un mélange de 10 °/o d'acétylène et d'air.

5° La température d'une flamme ordinaire d'acétylène carburé n° 2 a été évaluée à 1.600° et celle d'une flamme non éclairante dans le bec Bunsen à 1.650° ; toutefois, il est à remarquer que la quantité d'air employée dans ce cas n'a pas été mesurée.

6° La mesure du pouvoir éclairant de la flamme d'acétylène carburé donne par bougie-heure, un débit de $0^{l.},80$ à $1^{l.}$ dans un bec simple de $10^{l.}$, et un débit de $0^{l.},34$ à $0^{l.},36$ dans un brûleur à incandescence.

7° Des expériences très étendues ont été faites dans le but de déterminer la manière dont se comportait l'acétylène carburé au refroidissement. Ces expériences avaient, en réalité, un double but :

D'abord déterminer la quantité de vapeur de benzine qui se séparait par refroidissement, et ensuite, la nature du gaz résultant, c'est-à-dire les propriétés photométriques et caloriques que possède un gaz ainsi refroidi.

L'expérience a été effectuée de la manière suivante :

On a fait passer d'abord par un épurateur l'acétylène sortant d'un générateur, ensuite par un premier compteur d'expérience, un carburateur, un second compteur et un réfrigérant. Ce dernier appareil se composait d'un serpentin en verre comportant environ

Digitized by Google

20 spires et placé dans un vase de réfrigération. L'extrémité inférieure du serpentin débouchait dans une ampoule de condensation à double tubulure placée dans un verre ouvert et refroidie à la même température. La benzine qui se séparait se déposait dans ce verre tandis que le gaz était entraîné jusqu'au brûleur du calorimètre.

Le premier compteur indiquait les litres d'acétylène consommés, et le second compteur, les litres de mélange gazeux, la différence de poids du carburateur, les grammes de benzine employée, la différence de poids de l'ampoule de condensation, les grammes de benzine séparée. Le volume du gaz obtenu après séparation de la benzine a été calculé d'après la quantité de benzine séparée. La vitesse du courant gazeux comportait de 15 à 20l. par heure à une pression de 100mm. Le réfrigérant n'a pas été employé dès la première expérience. Une moyenne de six expériences a donné les résultats suivants :

a) L'acétylène employé a donné par litre 12Cal.,962; dans un bec à flamme libre d'un débit de 10l., 1 bougie 33 et dans le brûleur à incandescence 3 bougies 72 par litre et par heure.

b) 10 l. d'acétylène ont absorbé à 20° 26gr.,55 de benzine d'un poids spécifique de 0,6724 et ont donné 21l.,6 de mélange gazeux. Ce mélange gazeux a donné, avec le brûleur à incandescence, 3 bougies, avec le brûleur de 10l. à flamme libre, une bougie par litre et par heure et au calorimètre 19Cal.,236 par litre.

c) 12 l. de ce gaz ont été refroidis à 0°, ce qui a provoqué une séparation de 6gr.,81 de benzine correspondant à 46, 6 °/o.

Le gaz a donné après refroidissement par litre de gaz employé primitivement, 13Cal.,400, ce qui, en tenant compte de la diminution de volume, donne 17Cal.,866 pour un litre de gaz refroidi.

La mesure photométrique du gaz refroidi a donné dans le bec à flamme libre 1 bougie 11, et dans le brûleur à incandescence 3 bougies 10, par litre et par heure.

d) 13l.,3 de ce gaz ont été refroidis à 12° au-dessous de zéro ; la quantité de benzine séparée comportait 13gr.,7, ce qui correspond à 83, 32 °/o. Le gaz a donné pour chaque litre employé primitivement 9Cal.,070, ce qui correspond à 16Cal.,436 par litre de gaz refroidi, car le volume de ce dernier a été évalué à 7l.,35. L'effet photométrique du gaz obtenu après refroidissement comportait dans le bec à flamme libre 1 bougie 21 et dans le brûleur à incandescence 3 bougies 16, par litre et par heure.

Ces expériences ont démontré qu'une séparation appréciable de la benzine absorbée résultait du refroidissement de l'acétylène carburé. Toutefois, le gaz obtenu après refroidissement a révélé au point de vue de son effet calorimétrique, non un affaiblissement, mais, au contraire, une amélioration au point de vue de l'effet photométrique.

On a ensuite recherché la manière dont se comportait l'acétylène carburé à une basse température.

A cet effet, on a entouré le carburateur de glace fondante et on a alors obtenu les résultats suivants :

10 l. d'acétylène ont absorbé 12gr.,1 de benzine et ont donné alors 15l.,3 de mélange gazeux; le gaz obtenu et qui se composait alors de 6l.,49 d'acétylène et de 7gr.,85 de benzine a donné au calorimètre 15Cal.,789 par litre. La carburation à 0° donne donc un gaz renfermant moins de benzine qu'un gaz carburé à une température élevée et refroidi ensuite.

L'abaissement de la température de carburation entraîne avec lui une diminution de l'effet calorimétrique. Comme on sait que la séparation de la benzine absorbée et la dépréciation de la qualité du gaz qui en résulte, tant au point de vue thermique que photométrique, constituent le défaut essentiel de l'air carburé, il nous a paru intéressant de comparer ici ce dernier gaz avec l'acétylène carburé. L'air carburé a été expérimenté d'une manière absolument identique à l'acétylène, avec cette différence que, au lieu d'acétylène, ce fut de l'air qu'on a accumulé dans le gazomètre et envoyé dans le carburateur sous une pression de 100 mm. On a obtenu, en moyenne, les résultats suivants :

1 *a*) 10l. d'air ont absorbé à 20°, 24gr.,1 de benzine et ont donné alors 20l. d'air carburé. Ce gaz a abandonné 12Cal.,730, ce qui a donné dans le bec à flamme libre, 0 bougie 128, et dans le brûleur à incandescence 1 bougie 3, par litre et par heure.

Voici maintenant quelques chiffres :

1 *b*) 23l.,3 de ce gaz ont été refroidis à 0° et ont séparé 11gr.,4 de benzine, soit 40,4 °/o. Le gaz obtenu après refroidissement a donné 9Cal.,140 par litre et par heure, soit 0 bougie 5 dans le brûleur à incandescence et 1 bougie dans le bec à flamme libre.

1 *c*) En refroidissant à 12° au-dessous de zéro 20 l. de ce gaz carburé, ce dernier a abandonné 16gr.,2 de benzine, soit 67 °/o; le gaz obtenu a révélé au calorimètre de JUNKER, 5Cal.,180 par litre et par heure, soit 0 bougie 24 dans le brûleur à incandescence et dans le bec à flamme libre, 0 bougie 06 par litre et par heure.

Dans la pratique, l'air carburé donne rarement plus de 6Cal.,000 et, dans ces conditions, les chiffres ci-dessus exigeraient une modification sensible qui ne serait pas en faveur de l'air carburé.

Digitized by Google

Les résultats obtenus avec l'acétylène carburé et l'air carburé sont consignés dans les trois tableaux suivants. Dans le tableau IX, les deux courbes indiquent le pouvoir calorifique à des températures variables, les abcisses désignant les degrés centigrades et les ordonnées, les calories. Il est évident qu'à mesure que la température baisse le pouvoir calorifique de l'air carburé, diminue davantage que celui de l'acétylène carburé.

Tableau IX.

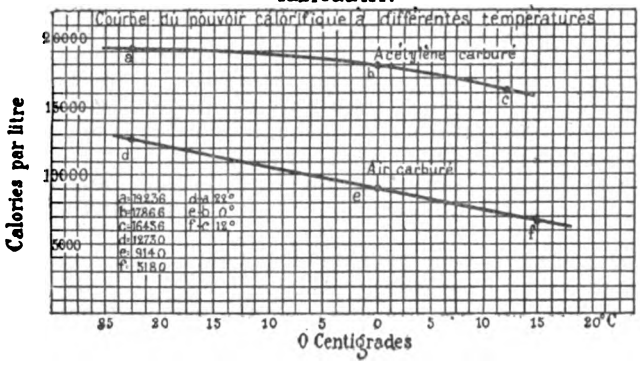


Fig. 2. — Courbe du pouvoir calorifique à différentes températures.

Dans les tableaux X et XI, j'ai figuré les courbes du pouvoir éclairant, à des températures variables, de l'acétylène carburé et de l'air carburé comme lumière par incandescence et comme flamme libre, les degrés centigrades étant indiqués aux abscisses et le pouvoir éclairant en bougies par litre et par heure aux ordonnées.

Tableau X.

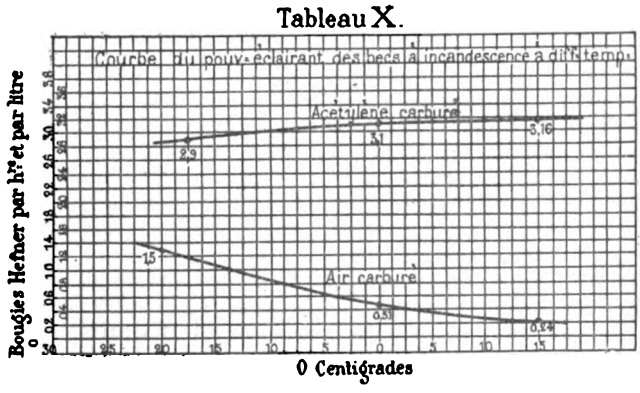


Fig. 3. — Courbe du pouvoir éclairant à différentes températures.

On verra qu'à mesure que la température baisse, l'acétylène carburé révèle un effet photométrique qui va constamment en croissant, cet effet diminuant dans la même proportion avec l'air carburé. On verra, en outre, que les brûleurs destinés à la combustion de l'acétylène carburé, supportent dans les limites les plus étendues des variations dans la carburation de l'acétylène, alors que les brûleurs destinés à l'air carburé ne fonctionnent qu'avec un gaz de composition très uniforme et doivent être construits différemment, suivant les divers degrés de carburation.

Tableau XI.

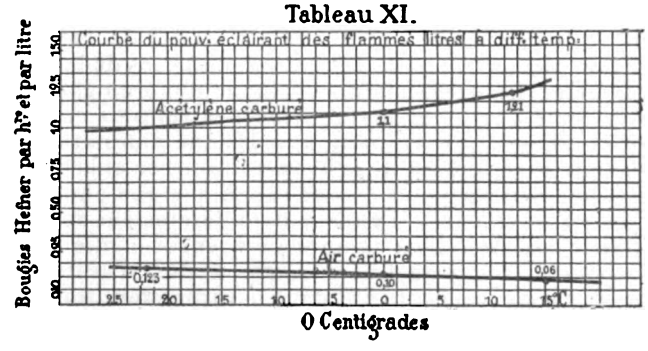


Fig. 4. — Courbe du pouvoir éclairant des flammes libres à différentes températures.

D'après ces expériences, la séparation de benzine semble être plus forte avec l'acétylène carburé qu'avec l'air carburé. Toutefois, ce résultat n'est obtenu que lorsque dans le refroidissement la conduite est disposée verticalement, de manière que les produits de condensation puissent s'échapper et que la conduite ainsi que le vase de condensation soient soumis à un refroidissement uniforme. Cependant, si on expérimente d'une façon plus compatible avec la pratique, en refroidissant simplement une partie de la conduite horizontale de façon que les produits de condensation qui auraient pu s'accumuler, puissent servir à nouveau pour la carburation, on obtient d'autres chiffres.

Un gaz, composé de 58,3 % d'acétylène et de 41,7 % de vapeur de benzine, abandonne à un refroidissement de :

10°	6,0 %
8°	7,6
5°	9,2
3°	16,8
0°	24,3

de la benzine.

Digitized by Google

L'air carburé contenant 43,6 % de la même vapeur de benzine, abandonne à un refroidissement de :

10°	18,6 %
0°	76,9

de la benzine qu'il contenait.

Il semblerait, par conséquent, que le frottement joue un très grand rôle dans la décarburation, ce qu'une expérience secondaire a du reste démontré.

8° Il a été constaté que la composition de l'acétylène carburé ne se trouve que faiblement altérée par suite du frottement sur les parois du conduit tubulaire; dans un parcours de 25 m., à travers un tuyau de 1/4 de pouce et à une pression de 60 mm., la séparation ne comportait que 0, 62 %; dans les mêmes conditions, la séparation avec l'air carburé de la composition indiquée ci-dessus comportait 5, 85 %.

Comme le montrent les expériences qui précèdent, la propriété la plus saillante de l'acétylène carburé consiste dans son faible pouvoir explosif et dans sa grande chaleur de combustion; ces deux propriétés montrent bien tout l'avantage qu'on peut tirer de l'utilisation de ce gaz pour l'éclairage à l'incandescence, le chauffage et la force motrice.

Employé pour l'éclairage à l'incandescence, ce gaz présente, sur l'acétylène pur, l'avantage résidant dans la suppression absolue de tout retour de flamme. On peut utiliser pour l'éclairage, non seulement des brûleurs à incandescence ordinaires avec abondante admission d'air, mais on peut encore baisser la flamme tout à fait, assurer la combustion à une pression basse ou à une pression élevée, éviter toute explosion ou détonation aussi bien à l'allumage qu'à l'extinction ou à la diminution de pression. Comme par suite de la température de combustion élevée, l'effet photométrique est excellent, il en résulte que l'emploi de l'acétylène carburé présente, au point de vue de la commodité, un immense avantage sur la lumière à incandescence ordinaire par l'acétylène. Le pouvoir explosif, extraordinairement faible, de l'acétylène carburé, permet d'employer ce gaz, aussi bien dans les petits brûleurs que dans les grands, voire même avec les brûleurs à tirage forcé et à cylindres perforés, tels qu'on les emploie actuellement pour le gaz de houille.

Le faible pouvoir explosif de l'acétylène carburé présente encore une importance considérable dans l'utilisation de ce gaz pour le chauffage.

Les fourneaux ordinaires à gaz de houille qui donnent une flamme bleue peuvent être employés sans subir de modifications sensibles. On peut également baisser la flamme à volonté avec les appareils de ce genre; la détonation que produisent, comme on le sait, les fourneaux à acétylène et le nuage de suie que l'on redoute avec raison se trouvent supprimés. Il convient de signaler encore comme avantage de l'acétylène carburé, son grand pouvoir calorifique qui est de 30 % supérieur à celui de l'acétylène ordinaire et la température élevée que possède sa flamme.

Les qualités de l'acétylène carburé présentent surtout une importance capitale au point de vue de l'emploi de ce gaz comme force motrice, car comme on le sait, un gaz, employé dans ce but, doit posséder les qualités voulues au point de vue de sa température d'inflammation, de sa chaleur de combustion et de la vitesse avec laquelle se propage l'explosion.

Les gaz qui possèdent ces qualités sont certainement les mieux appropriés à être utilisés dans les moteurs à gaz et cela pour les motifs suivants :

Le rendement d'un moteur est d'autant plus grand que le degré de compression auquel le mélange de gaz et d'air est soumis avant l'allumage est plus élevé. Dans le fonctionnement d'un moteur, la compression ne peut être poussée que jusqu'à une certaine limite car la compression engendre de la chaleur et avec les gaz s'enflammant à une basse température, l'allumage se produit avant que le degré de compression voulue soit atteint.

Plus la température d'allumage est élevée, plus le degré de compressibilité est grand, et partant, plus le rendement du moteur est avantageux.

Il va de soi que la chaleur de combustion augmente le rendement d'un moteur à explosions, de même qu'une grande vitesse de propagation favorise cet effet. Comme cela a déjà été dit précédemment, ces facteurs sont très favorables à l'acétylène carburé.

Sa température d'inflammation est environ de 150° supérieure à celle de l'acétylène, la chaleur de combustion est de plus de 30 % supérieure à celle de ce dernier et la vitesse de propagation n'est qu'un peu plus faible. La température de combustion, ou plutôt la température de la flamme est moins élevée, ce qui nécessite une consommation moindre d'eau de réfrigération.

Il est encore à remarquer qu'au cours des essais de compression exécutés avec l'acétylène carburé, on n'a constaté aucun dépôt de benzine, car après compression, ce gaz a montré la même composition qu'auparavant, ce qui n'était pas le cas avec l'air carburé.

Digitized by Google

Les chiffres obtenus avec le gaz acétylène carburé montrent bien sa valeur économique. En admettant que le prix d'un mètre cube d'acétylène soit de 1fr. et que le prix d'un kilogramme de benzine soit de 37c. 1/2, 1m3. d'acétylène carburé n° 1 revient à 1fr.,10 et 1m3. du gaz n° 2 revient à 0fr.,95 environ.

Comme le montre le tableau V, 30 bougies avec un bec à incandescence reviennent par heure à 0fr.,09 environ et 1.000cal. (Tableau VIII) reviennent de 0fr.,052 à 0fr.,059. Les comparaisons de prix du chauffage au moyen d'autres gaz éclairants figurent également dans le Tableau XII. Pour la force motrice, la consommation de gaz revient à environ 0fr.,15 avec l'acétylène carburé, à 0fr.,23 env. avec l'acétylène et à 0fr.,11 avec le gaz d'éclairage, en mettant à 1fr.,05 le mètre cube d'acétylène et à 0fr.,20 le mètre cube de gaz d'éclairage.

Toutefois le rendement du moteur à acétylène carburé est bien supérieur à celui d'un moteur à gaz simple et même à celui d'un moteur à acétylène pur, car comme cela a déjà été dit précédemment, la compression peut être bien plus élevée qu'avec l'acétylène. Un moteur à acétylène carburé bien construit est plus économique que n'importe quel autre moteur en raison de la grande simplicité de ses organes.

Au point de vue économique, l'acétylène carburé offre, pour l'éclairage, les mêmes avantages que l'acétylène pur, mais pour le chauffage et la force motrice, il lui est de beaucoup supérieur.

TABLEAU XII.

Prix de 1.000 calories.

Avec le gaz de houille	environ	0f.,04 c.
— l'acétylène carburé	—	0 ,05
— l'air carburé	—	0 ,06
— l'acétylène	—	0 ,08
— — (des usines centrales)	—	0 ,15

Dans toutes ses applications, l'acétylène carburé peut parfaitement soutenir la concurrence avec le gaz d'éclairage ordinaire.

Vis-à-vis de l'acétylène pur, l'acétylène carburé présente l'avantage d'être moins explosif, surtout lorsqu'il n'est que légèrement carburé, sans compter que ce gaz n'abandonne pas de liquides comme le gaz fortement carburé, lorsque la température baisse.

La disposition d'un simple carburateur appliqué à un fourneau quelconque ou à un moteur permet de convertir à volonté ce gaz légèrement carburé en gaz fortement carburé.

On ne peut que souhaiter que les difficultés qui mettent encore obstacle à l'adoption de l'éclairage à l'incandescence par l'acétylène et à l'emploi de l'acétylène carburé, soient bientôt aplanies définitivement, car il y a là un vaste champ ouvert au développement de l'acétylène.

BIBLIOGRAPHIE

CHIMIE THÉORIQUE

Der Neubau des ersten chemischen Instituts der Universitaet Berlin (construction du premier Institut chimique de l'Université de Berlin); par E. Fischer et M. Guth, 300 p. avec 28 reproductions photographiques et 11 plans in-folio. Berlin. August Hirschwald, éditeur, relié toile, 11 M. (1901).

Plans et détails de construction, dispositions des laboratoires, amphithéâtres, etc.

Formulaire des médicaments nouveaux; H. Boquillon-Limousin, pharmacien de première classe. Avec une introduction par Henri Huchard, membre de l'Académie de médecine, médecin de l'hôpital Necker. 13e édition, revue, corrigée et augmentée. In-18, 332 pages. Corbeil, imprim. Crété. Paris, librairie J.-B. Baillière et fils. (1901.)

Contribution à l'étude de quelques hydrazones (thèse); par M. Georges Favrel, docteur ès sciences physiques, agrégé, chargé de cours à l'Ecole supérieure de pharmacie de Nancy. In-8, 107 p. Nancy, Imprim. nancéienne. (1901.)

Contribution à l'étude des persulfates alcalins. Leur dosage (thèse); par Albert Mourgues, docteur en pharmacie. In-8, 52 p. Montpellier, imprim. Delord-Boehm et Martial. (1901.)

Utilisation des sucres dans la nutrition (thèse); par Marcel Brocard, docteur en médecine, ancien préparateur de physique et de chimie à l'Ecole des Hautes-Etudes. In-8, 111 p. Chartres, imprim. Durand. Paris, libr. Naud. (1901.)

Contribution à l'étude de la méthode dans les sciences expérimentales; Louis Fabre, ingénieur agronome. In-16,

Digitized by Google

xxv-470 p. Paris, imprim. Mouillot; libr. Schleicher frères. (1901.)

Bibliothèque des méthodes dans les sciences expérimentales.

Affaire Tarbé des Sablons (asphyxie par l'oxyde de carbone). Etude médico-légale complémentaire de la question de survie; docteur A. Lacassagne, professeur de médecine légale à la Faculté de Lyon. In-8, 80 p. et plan. Lyon, imprim. et libr. Storck et Cie. (1901.)

Contribution à l'étude des sulfosels (thèse); E. Morin, pharmacien de première classe, professeur suppléant à l'Ecole de médecine et de pharmacie de Besançon. In-8, 80 p. Lyon, imprim.-édit. Storck et Cie. (1901.)

Dérivés de l'acide o-benzoylbenzoïque. Nouvelles recherches sur l'essence de menthe Pouliot (thèse); M. Léon Tétry, docteur ès sciences. In-8, 77 p. Nancy, Imprim. nancéienne. (1901.)

Sur les dérivés acylés des éthers β-cétoniques (thèse); M. André Bongert, docteur ès sciences. In-8, 117 p. Nancy, imprim. nancéienne. (1901.)

L'utilisation des sucres dans la nutrition (les Hexoses et les Bihexoses); Marcel Brocard, docteur ès sciences, docteur en médecine. In-8, 110 p. Chartres, imprim. Durand. Paris, libr. Naud. (1902.)

Eléments de chimie (notation atomique), rédigés conformément aux programmes officiels, à l'usage de la classe de philosophie, du baccalauréat classique, de la classe de troisième moderne; A. Joly, ancien maître de conférences à l'Ecole normale supérieure. 7e édition, revue. In-16, 352 p. avec fig. Paris, imprim. Lahure; libr. Hachette et Cie. (1902.)

Congrès (treizième) **international de médecine** (Paris, 1900). Comptes rendus, publiés sous la direction d'A. Chauffard, secrétaire général. Obstétrique et Gynécologie. Section d'obstétrique (comptes rendus, publiés par MM. Bar et Champtier de Ribes, secrétaires de la section); Section de gynécologie (comptes rendus, publiés par M. Hartmann, secrétaire de la section). In-8, 981 p. avec fig. Paris, imprim. Lahure; libr. Masson et Cie. (S. M.) (8 novembre.)

Méthodes volumétriques (Chimie analytique quantitative), par MM. Louis Duparc, professeur ordinaire de minéralogie et de pétrographie à l'Université de Genève, directeur du laboratoire de chimie analytique, et Auguste Leuba, assistant au laboratoire de chimie analytique de l'Université de Genève. 1 brochure in-8o, 96 pages, Genève. H. Kündig, éditeur; à Paris, F. Alcan, éditeur. (1901.)

Dans les méthodes volumétriques les calculs sont simples, les appareils varient trop avec les laboratoires pour qu'on en indique généralement autre chose que le principe. La vraie difficulté est le mode d'opérer, le coup de main, les soins de toute nature, ainsi que la bonne préparation des solutions. Et ceci ne s'apprend qu'avec un maître. Ce petit traité peut donc seulement être très utile à l'élève momentanément séparé de son maître, à moins qu'il ne fournisse d'excellentes indications à ce maître lui-même.

Les méthodes par oxydation, réduction, précipitation emploient ou non un indicateur; les méthodes par neutralisation l'emploient toujours. En somme, l'essentiel est de distinguer nettement la fin de la réaction.

L'oxydation s'opère surtout par le permanganate de potassium. Les auteurs font une remarque précieuse sur l'analyse par cette matière des corps en solution chlorhydrique, et conseillent, pour régulariser l'opération en empêchant le dégagement du chlore, d'opérer en présence d'un grand excès de sulfate de manganèse, qui fixe le chlore tout en fournissant de l'oxygène. Le permanganate sert principalement à analyser le fer, ses minerais, ses combinaisons, le manganèse, la chaux, l'eau oxygénée, l'azotite de sodium, le ferrocyanure de potassium, l'acide chromique et les chromates, l'oxygène dissous dans l'eau, etc. L'emploi des sels ferreux est une autre forme de l'oxydimétrie. — L'iodométrie, ou action de l'iode sur l'hyposulfite de soude, se ramène à une oxydation. Elle sert principalement à doser l'acide sulfureux et les sulfites, l'hydrogène sulfuré, l'arsenic, l'antimoine, le cuivre, le fer chromé, les iodures, etc. — Comme méthodes par réduction, on peut utiliser l'action du chlore sur l'anhydride arsénieux, ou chlorométrie, qui sert notamment à analyser les hypochlorites; et l'action du chlorure stanneux sur les sels ferriques, ou stannométrie, utilisée principalement pour le dosage du fer dans les minerais.

Les méthodes par saturation se ramènent à l'alcalimétrie et à l'acidimétrie. On en use pour doser l'ammoniaque, l'azote (Méthodes de Kjeldahl, de Will et Warrentrapp), les nitrates, la chaux dans la chaux vive, les carbonates alcalins et les alcalis du commerce, leurs mélanges, les bicarbonates, les alcalis du savon, les acides sulfurique, sulfurique fumant, acétique, phosphorique libre, carbonique dissous ou combiné dans l'eau, les acides du vin. — Les méthodes par précipitation sont fort diverses. Citons la méthode Gay-Lussac, ou dosage des sels d'argent par le chlorure de sodium; la méthode de Volhard, ou dosage des sels d'ar-

Digitized by Google

gent par les sulfocyanates alcalins, utilisée pour l'argent et les sels, pour les halogènes et leurs acides (Méthode de MOHR), pour le cyanogène et les cyanures, pour le cuivre. L'action des sels d'urane sur les phosphates sert à doser les engrais, celle du chlorure de baryum sur les sulfates à mesurer le plâtrage des vins, etc. Citons encore la précipitation des sels cuivriques par les matières organiques (liqueur de FEHLING), employée au dosage du glucose du commerce, du glucose des diabétiques, du sucre de canne, etc. Ce petit livre contient, on le voit, l'essentiel de la matière et sera d'un usage précieux pour les débutants.

O. GLOTIN,
Ancien élève de l'Ecole polytechnique.

Analyse des matières grasses (Encyclopédie des aide-mémoire LÉAUTÉ, section de l'ingénieur), par G. HALPHEN, chimiste en chef au ministère du commerce, expert près le tribunal civil de la Seine. 1 vol. in-18, 176 pages avec fig., Paris, librairie Gauthier-Villars, et Masson et Cie.

Cet ouvrage, avant tout pratique, résume trois conférences faites à l'Institut Pasteur. Voyez *R.G. C.*, 1901, 4, 153, 239, 273. Il insiste surtout sur l'exacte détermination des divers indices, indice de saponification ou de KŒTTSDORFER, l'indice de HEHNER, qui donne la proportion des acides solubles et insolubles; indice de REICHERT, relatif aux acides volatils; indice de HÜBL, ou détermination des doubles liaisons par le moyen de l'iode. En connaissant bien les indices relatifs aux divers acides pouvant exister dans les corps gras, on les analyse bien plus aisément. Quant à l'insaponifiable, il importe surtout de déterminer s'il est normal, ou dû à une addition d'hydrocarbures. — A côté des indices chimiques, il y a les constantes physiques, densité, réfraction, pouvoir rotatoire, congélation, fusion, solubilité dans divers solvants sur l'exacte évaluation desquelles l'auteur n'insiste pas moins. En tout cela, à côté de son bagage personnel, l'auteur s'attache beaucoup à diverses méthodes de MM. PLANCHON, MEISSL, WOLLNY, MAUMENÉ, LIVACHE, BISHOP. Un chapitre spécial est consacré à l'emploi des réactifs colorés; un autre aux moyens de décider avant analyse complète si un corps gras est pur ou non. De nombreux tableaux et quelques descriptions d'appareils sont joints à l'ouvrage. En terminant, pour fournir des exemples détaillés, l'auteur indique l'ensemble des opérations pour l'analyse de l'huile d'olive, du beurre et du saindoux. Cet ouvrage, nous le répétons, est essentiellement pratique, et dans ce cadre peut rendre de réels services.

O. GLOTIN,
Ancien élève de l'Ecole polytechnique.

CHIMIE INDUSTRIELLE

Zur Umrechnung des, aus Calciumcarbid entwickelten Rohacetylens, auf die für Handelswaare geltenden Normalien; Docteur HAMMERSCHMIDT. Petit in-8. Halle-sur-Saale, Carl Marhold, éditeur, 0,40 M. (1901.)

L'association des acétylénistes allemands a établi que le carbure commercial devait fournir, au minimun, 290l. d'acétylène brut mesurés à 15° et 760mm. L'auteur indique les calculs à effectuer pour ramener les nombres trouvés à ces conditions de température et de pression.

Tabelle zur Bestimmung der Gasausbeute aus Calciumcarbid; Docteur FROELICH. Halle-sur-Saale, Carl Marhold, éditeur, 1,50 M. (1901.)

Cette table évite à l'opérateur le soin de faire les calculs ci-dessus indiqués pour ramener le volume d'acétylène observé aux conditions normales.

Karte der Zuckerfabriken und Raffinerien in Italien (carte des sucreries et raffineries existant en Italie), dressée par C.-A. SCHALLEHN. Magdeburg, Verlagsanstalt für die Zuckerindustrie, 2 M. (1901.)

Jahrbuch für Acetylen und Karbid (Annales de l'acétylène et du carbure de calcium); dirigé par MM. ALTSCHUL, K. SCHEEL et H. VOGEL. 2e volume, année 1900. Grand in-8, 194 p. Halle-sur-Saale, Carl Marhold, éditeur, 10 M. (1901.)

Anweisung zur chemischen Untersuchung des Weines (instruction pour l'analyse chimique des vins), d'après les résolutions du Conseil de l'Empire du 29 juin 1901, avec un appendice : loi du 24 mai 1901 concernant le commerce des vins et boissons analogues. 2e édition, in-8. Berlin, Selbstverlag des Deutschen Apotheker Vereins, 0,50 M. (1901.)

Zur Geschichte der Entstehung und Entwicklung der chemischen Industrien in der Schweiz (Contribution à l'histoire du développement des industries chimiques en Suisse); docteur Georg LUNGE. In-8. Zurich, Art. Institut Orell Füssli, 70 p., 1 M. (1901.)

Traité de chimie agricole; P.-P. DEHÉRAIN, de l'Institut, professeur de physiologie végétale au Muséum d'histoire naturelle. (Développement des végétaux; terre arable; Amendements et Engrais.) 2e édition, revue et augmentée. In-8, XII-971 p. avec fig. Corbeil, imprim. Crété. Paris, libr. Masson et Cie. (1902.)

La décomposition des matières organiques et les formes d'humus dans leurs rapports avec l'agriculture; E. WOLLNY, professeur d'agriculture à l'Université de Munich. Traduit de l'alle-

Digitized by Google

mand par E. Henry, professeur à l'Ecole d'agriculture Mathieu de Dombasle et à l'Ecole nationale des eaux et forêts. Préface de L. Grandeau, inspecteur général des stations agronomiques. In-8, xii-657 p. avec 52 fig. Nancy, imprim. et libr. Berger-Levrault et Cie. Paris, librairie de la même maison. 15 fr. (1902.)

Congrès international de la propriété industrielle, organisé à Paris, du 23 au 28 juillet 1900, par la commission permanente internationale de la propriété industrielle, avec le concours de l'Association internationale pour la protection de la propriété industrielle et de l'Union des fabricants. In-8, 498 p. Saint-Cloud, imprim. Belin frères. Paris, libr. Le Soudier. (1901.)

Le Vanillier (Sa culture; Préparation et Commerce de la vanille); Henri Lecomte, docteur ès sciences, professeur au lycée Saint-Louis, avec la collaboration de M. Ch. Chalot, directeur du jardin d'essais de Libreville. In-8, viii-228 p. avec fig. Chartres, imprim. Durand. Paris, libr. Naud. (1901.)

Electricité (l') à l'Exposition de 1900, publié avec le concours et sous la direction technique de MM. E. Hospitalier, rédacteur en chef de l'Industrie électrique, et J.-A. Montpellier, rédacteur en chef de l'Electricien, avec la collaboration d'ingénieurs et d'industriels électriciens. 5e fascicule : Canalisation et Appareillage, par M. E. Hospitalier, Grand in-8, 67 p. avec fig. Tours, imp. Deslis frères. Paris, libr. Ve Dunod. (1901.)

Manuel pratique et juridique du commerçant et de l'industriel (Droits et Devoirs; Us et Coutumes), comprenant huit chapitres : I, Du commerçant, de l'industriel et des sociétés; II, Des devoirs impératifs du commerçant; III, Des devoirs facultatifs de prévoyance; IV, Droit du commerçant et de l'industriel; V, Propriété industrielle et commerciale; VI, Transports en général; VII, Enregistrement, Patentes et Douanes; VIII, Lois ouvrières et Textes législatifs; Emmanuel Vignes, avocat. Petit in-8, xvi-426 p. Chartres, imprim. Durand. Paris libr. Gaultier, Magnier et Cie. 3 fr. 50. (1902.)

Nouveau Manuel complet du distillateur-liquoriste, contenant l'art de fabriquer les sirops, les esprits parfumés, les huiles essentielles, les eaux distillées, les ratafias et les hypocras, renfermant toutes les recettes et formules des liqueurs distillées et par infusion le plus généralement en usage, ainsi que la préparation des fruits à l'eau-de-vie et au sirop, suivi de la fabrication des alcoolats employés en parfumerie et préparés par le liquoriste; MM. Lebeaud, Julia de Fontenelle et F. Malepeyre. Nouvelle édition, corrigée et augmentée de nouvelles recettes. In-18, viii-460 p. Corbeil, imprim. Crété. Paris, libr. Roret, 12, rue Hautefeuille. 3 fr. 50. (S. M.)
Manuel Roret.

Mesures électriques. Essais industriels; Eug. Vigneron, ingénieur, ancien professeur à l'Ecole supérieure d'électricité. In-16, 172 p. avec fig. Saint-Amand (Cher), imprim. Bussière. Paris. libr. Gauthier-Villars; libr. Masson et Cie. 2 fr. 50. (S. M.)
Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire (section de l'ingénieur, no 288 A).

Rapport de M. E. Barbet, ingénieur des Arts et Manufactures, sur le nouveau compteur à liquides de M. Louis Bedout. Petit in-8, 4 p. Limoges, imprim. et libr. Charles-Lavauzelle. Paris, librairie de la même maison. (S. M.)

Analyse des matières agricoles, par A. Hubert, docteur ès sciences, chimiste-expert près les tribunaux, directeur du laboratoire œnologique et agricole de Béziers. 1 brochure in-18, 80 p. avec fig. Paris, lib. Ve Ch. Dunod, 49, quai des Grands-Augustins. (1902.)

L'auteur a résumé ici le fruit de sa pratique personnelle, et recommande les méthodes et appareils qui lui ont paru préférables. Il recommande notamment la verrerie d'Iéna et la porcelaine de Saxe. Il a écrit pour des confrères, pour des gens déjà habitués aux analyses, et non pour les commençants. De là la brièveté de ce livre pourtant très plein. Il sera cependant intéressant pour quiconque s'occupe de chimie, car il apporte beaucoup de clarté dans des questions souvent peu connues. Ainsi, une terre s'analyse mécaniquement en humidité, cailloux, terre fine, ou chimiquement en azote, alcalis, acides, etc. Mais entre les deux, il y a l'analyse physico-chimique, la distinction des minéraux, la mesure en poids de l'humus, du sable, de l'argile, du calcaire; et ce dernier genre d'analyse est particulièrement délicat. Les méthodes les plus minutieuses n'ont pu obtenir la précision. C'est un sujet où il y a beaucoup à trouver encore.

Les deux principaux objets de l'analyse agricole sont les terres et les engrais, principalement l'azote et les phosphates. Mais il y a bien d'autres objets intéressants d'analyse, la chaux et la marne pour les amendements, le soufre, le sulfate de cuivre pour la viticulture, le plâtre, le tartre pour les vins. Sur tout cela, l'auteur donne d'importantes indications, souvent personnelles. Ce petit livre est donc à lire.

O. Glotin,
Ancien élève de l'Ecole polytechnique.

Digitized by Google

Traité pratique des brevets d'invention en France et à l'étranger, par M. Armengaud aîné, ingénieur-conseil en matière de propriété industrielle, ancien élève de l'École centrale des Arts et Manufactures, etc. Deuxième édition, 1 vol. in-12, 600 pages. Paris, lib. Technologique, 21, boulevard Poissonnière. (1901.)

Nous allons parcourir ce livre avec l'auteur, nous arrêtant aux parties principales. Le plus important est évidemment la prise même du brevet, car une fois acquis il est défendable comme toute propriété à l'aide des gens de loi, et il est inutile de prévoir des cas qui ne se produiront peut-être jamais pour tel ou tel brevet. — La première erreur commise par beaucoup d'inventeurs est de se croire protégés soit par un pli cacheté remis à une société savante, soit par le dépôt aux conseils de prud'hommes. Le premier mode d'agir ne garantit que la propriété scientifique d'une invention et nullement son exploitation. Le second peut servir pour un modèle, un type de forme; ainsi on déposera une forme de bouteille et un modèle d'étiquettes. Mais tout changement nettement apparent permet à un autre l'exploitation du fond même de l'invention. Le brevet seul protège celle-ci. — La seconde cause d'erreurs est l'ignorance de ce qui peut être breveté ou non. La loi n'interdit les brevets que pour les produits pharmaceutiques, et les plans et combinaisons de crédit et de finances. Mais facilement bien d'autres interdictions subsistent. Il faut une invention industrielle, toute découverte de science pure tombant dans le domaine public. On n'exige pas que l'invention soit pratique, car elle peut le devenir et l'inventeur s'est au moins assuré la priorité; puis ce genre de refus ouvrirait trop la porte à l'arbitraire. Mais elle doit être nouvelle, soit comme objet, soit comme moyens, soit comme application. Et ici, il faut bien lire le livre pour comprendre le sens du mot nouveau expliqué par de nombreux exemples. La clef des solutions est la définition du résultat immédiat. Ainsi un système de four n'a encore été appliqué qu'à la fonte des métaux. Peut-on prendre un brevet pour l'appliquer à la préparation des porcelaines? Non, car le résultat immédiat obtenu par le four est toujours le même, la chaleur. De profondes modifications des organes justifieront seules un brevet. — Signalons aussi l'étude du brevet de principes. Se réserver l'application d'un principe naturel à un but bien défini n'est permis que lorsqu'il y a commencement d'indication pratique. Ainsi on ne peut prendre un brevet pour la transmission du son par les moyens électriques; on peut en prendre un pour la transmission du son par les courants induits employés de telle ou telle façon. On ne prend pas un brevet pour un problème non résolu. Ajoutons que la loi punit le dépôt d'un brevet simulé, inexploitable, et ayant manifestement pour but d'empêcher un rival d'obtenir un brevet exploitable. Peut-on toujours prendre un brevet pour une invention brevetable ? Non. Le directeur, l'ingénieur, certains employés d'une usine ne peuvent prendre personnellement de brevet pour une invention relative à leur travail ordinaire, et réalisée dans l'exercice de leurs fonctions. Leur mission étant de perfectionner, ils n'en peuvent tirer avantage pour eux. Cette question d'invention par les employés offre du reste bien des points controversés. Nous n'examinerons pas toutes les formalités pour la prise d'un brevet, faute de pouvoir les résumer, car elles sont très importantes pour l'inventeur qui veut conserver sa propriété. Ne parlons pas non plus du brevet considéré comme propriété, de sa cession, de sa saisie, des cas de copropriété, des cas de nullité et de déchéance, toutes choses capitales, mais qu'il faut lire dans le livre même. — La majeure partie de l'ouvrage étant ainsi consacrée à la législation française, la dernière partie passe rapidement en revue la législation de la matière à l'étranger. Il y a là de bien intéressantes indications, mais qui ne sont qu'un point de départ pour une prise de brevet à l'étranger. Une bonne idée est d'avoir pour chaque pays présenté une étude rapide mais claire sur sa population, son commerce, son industrie, ses productions naturelles. L'inventeur aura ainsi une idée sommaire des pays où son brevet peut lui être profitable. Ce livre est, on le voit, intéressant et utile. Nous le recommandons vivement.

O. Glotin,
Ancien élève de l'Ecole polytechnique.

Propriétaire-Gérant: George F. JAUBERT
IMPRIMERIES CERF

Digitized by Google

L'ÉTAT ACTUEL DE NOS CONNAISSANCES

SUR LES

ESSENCES D'ORANGES & DE MANDARINES

PAR EUGÈNE THEULIER

Ingénieur-Chimiste
Chef du Laboratoire de Chimie de la Maison LAUTIER Fils, de Grasse
(Matières premières de Parfumerie).

Les essences d'oranges comprennent deux variétés qui se différencient par leur origine; l'essence d'oranges douces ou essence de Portugal, fournie par les fruits du *Citrus aurantium* R. et l'essence d'oranges amères fournie par les fruits du *Citrus bigaradia* R. Elles sont toutes les deux retirées des zestes des fruits frais par des procédés analogues à ceux que l'on emploie pour l'essence de citron (Voyez *R. G. C.*, 1900, 3, 379). Parmi les centres de culture d'orangers les plus importants, il faut citer la Sicile, la Sardaigne, la région centrale méridionale de l'Italie et la région de l'Adriatique du Sud, puis viennent le Latium, la Toscane, la province de Naples, la Ligurie, etc.; le Midi de la France entre aussi pour une légère part dans la production des oranges.

Par expression des zestes d'oranges douces, on obtient un liquide de couleur jaune plus ou moins foncé. Il est trouble lorsqu'on vient de le fabriquer, car il est souillé par de l'eau et des matières protéiques et mucilagineuses entraînées par l'essence. Afin de le clarifier, on le laisse reposer quelque temps et on filtre. Son odeur rappelle en tous points celle du fruit, mais avec une concentration plus grande et pour quelqu'un qui n'est pas exercé à manipuler les huiles essentielles, il est préférable de le diluer dans l'alcool, le vrai parfum de l'orange ressort de cette façon très nettement. Sa saveur lorsqu'on n'en prend qu'une quantité très minime est plutôt agréable, légèrement piquante et amère. Comme pour l'essence de citron, la rectification à la vapeur d'eau lui est nuisible, elle lui enlève toute sa finesse et détruit une partie de son parfum caractéristique; en outre, sa conservation devient très difficile et il ne tarde pas à perdre presque tout à fait son odeur d'orange pour faire place à un produit de saveur fade. L'essence au zeste est elle-même d'une conservation délicate; l'air et la lumière agissent comme agents oxydants sur une partie de ses constituants et elle prend à la longue une forte odeur de térébenthine, en même temps qu'il se forme des dépôts résineux. On évite ces inconvénients en tenant l'essence dans des bouteilles toujours pleines, fermées hermétiquement et placées à l'abri de la lumière.

Ses propriétés physiques varient dans des limites assez restreintes; la densité est de 0,848 à 0,852 à 15°. La solubilité dans l'alcool à 90° n'est pas complète par suite de la présence de substances cireuses que l'essence a entraînées pendant la fabrication, mais par le repos ces matières insolubles se déposent et, dans aucun cas, il ne doit se former de gouttelettes huileuses. Le pouvoir rotatoire oscille entre + 96° et + 98° à 20°; cette essence possède le pouvoir rotatoire le plus élevé de toutes les huiles essentielles et elle présente encore cette particularité, c'est que son pouvoir rotatoire varie beaucoup avec la température, aussi quand on a des déterminations à faire, faut-il toujours noter avec soin la température à laquelle on opère. Il est d'usage de rapporter les résultats trouvés à la température de 20°. Entre les températures de + 10° à + 20°, le pouvoir rotatoire subit une variation de 14',5 par degré centigrade et de 13',2 entre + 20° et + 30°. Pour les températures situées au-dessous de 20°, il faut diminuer le nombre trouvé d'autant de fois 14',5 qu'il y a de degrés de différence entre la température à laquelle on a opéré et + 20°; pour les températures au-dessus de + 20°, on ajoute au contraire autant de fois 13',2 qu'il y a de degrés au-dessus de + 20°; on obtient ainsi le résultat calculé à + 20°.

Une étude entreprise par M. MESNARD nous donne une idée de la formation de l'essence dans le fruit; quand celui-ci est encore jeune, on trouve dans toute son épaisseur des cellules oléifères répandues en assez grand nombre; l'écorce renferme de la chlorophylle. L'essence s'accumule dans les cellules, mais elle est mélangée au tanin donnant une réaction verte avec le perchlorure de fer. Quand le fruit approche de sa maturité, les cellules oléifères sont rejetées progressivement vers la surface externe du fruit avec la chlorophylle et le tanin, qui devient huileux, émigre dans les cellules du mésocarpe.

D'après les expériences de WALLACH, l'essence d'oranges est formée pour la majeure partie par du limonène droit (environ 90 %); c'est le seul carbure présent, aussi quand on veut préparer du d-limonène pur, on s'adresse à cette essence. Ce carbure bout à 175-176° à la pression ordinaire, sa densité à 15° est de 0,8464, le tétrabromure fusible à 104-105° est son dérivé caractéristique; il forme un dichlorhydrate fusible à 50°. La grande partie des

Digitized by Google

composés oxygénés de l'essence d'orange est formée d'aldéhydes que l'on sépare facilement par agitation avec du bisulfite de soude ; parmi ces aldéhydes le citral se caractérise très bien.

MM. Flatau et Labbé ont étudié plus avant l'essence d'oranges douces; en l'agitant avec le bisulfite de soude, ils ont observé la formation d'une combinaison double qui. en dehors du citronellal, leur donna un aldéhyde possédant l'odeur spéciale des oranges. Une partie d'essence débarrassée de terpènes fut saponifiée et la solution alcaline saturée par un acide fort donna un acide liquide non saturé, renfermant probablement vingt et un atomes de carbone. Cet acide ainsi que son éther éthylique sont peu solubles dans l'alcool; en se basant sur cette propriété, on le retire de l'essence même dont on a enlevé 95 °/₀ des parties les plus volatiles. Cet éther, qui se présente à l'état de poudre après sa précipitation par l'alcool, fond à 64-65° et se caractérise par son odeur agréable d'orange.

M. Ernest-J. Parry donne aussi une étude qu'il a faite sur cette essence. Il commence d'abord par éliminer les terpènes par distillation sous pression réduite; il obtient 6 °/₀ de résidu qu'il traite par le bisulfite de soude jusqu'à disparition complète de tous les aldéhydes; ceux-ci, mis en liberté, étaient formés en grande partie de citral identifié par l'acide citryl-β-naphto-cinchoninique et d'un aldéhyde à forte odeur d'orange. La partie débarrassée des aldéhydes est agitée avec de l'acide chlorhydrique dilué pour enlever les composés basiques, puis saponifiée par une solution alcoolique de potasse; les alcools, après séparation, devaient être au nombre de deux, sinon trois; une petite portion bouillant à 199-200° donna du citral par oxydation et avec l'acide acétique un composé à odeur de bergamote. On avait donc affaire à du linalol. La solution alcaline des acides par acidification laissa monter à la surface un acide dont le sel d'argent renfermait 39,4 °/₀ d'argent. Parmi les acides solubles, l'acide butyrique fut caractérisé par son sel de calcium et par formation de butyrate d'éthyle; l'auteur croit aussi à la présence d'acides de la série caproïque ou caprylique. Dans une communication précédente, M. Parry indique qu'il traite 1500$^{cc.}$ d'essence d'oranges douces dont il enlève les terpènes par distillation; le résidu est agité avec une solution alcaline d'acide cyanacétique pour éliminer les aldéhydes, la partie restante possède une forte fluorescence; par agitation avec l'acide chlorhydrique étendu, on obtient un corps très fluorescent à odeur de fleurs d'orangers, qui serait selon lui de l'anthranilate de méthyle. La présence de ce corps a été confirmée par Schimmel.

Les chimistes de la Maison Schimmel ont fait une étude très approfondie de l'essence d'oranges douces. L'essence qu'ils ont employée pour leurs recherches avait les propriétés suivantes: densité = 0,851 à 15°; pouvoir rotatoire à 20° = + 96°5'; indice de réfraction 1,47245; résidu de l'évaporation 2,29 °/₀. L'opération a porté sur 42$^{k.}$,8. Les terpènes ont été éliminés et il est resté pour les recherches 530$^{gr.}$ seulement de produit. Ces 530$^{gr.}$ traités par le bisulfite de soude ont donné un aldéhyde dont les propriétés étaient : densité = 0,828 à 15°; pouvoir rotatoire ± 0°; $n_{D\ 22°}$ = 1,4273; point d'ébullition 207-209° sous 750$^{mm.}$ avec une légère décomposition. Avec la β-naphtylamine et l'acide pyruvique, il se forma un acide naphtocinchoninique blanc fusible à 237°. Par oxydation avec l'oxyde d'argent humide, cet aldéhyde fournit un acide saturé fondant à 30°, de densité 0,895 à 30°; son indice de réfraction $n_{D\ 30°}$ = 1,43078, son point d'ébullition 267-269° sous 753$^{mm.}$ et 169-171° sous 18$^{mm.}$. De ces propriétés et de l'analyse du sel d'argent, on a conclu à la présence d'acide caprique normal. L'aldéhyde primitif est donc le décylaldéhyde normal $C^{10}H^{20}O$. Par contre, la présence du citral ne fut pas constatée. La partie de l'essence non aldéhydique fut saponifiée et de la solution alcaline on put retirer un acide possédant les propriétés suivantes : densité = 0,921 à 15°; point de fusion, + 15°; point d'ébullition 236-237° à 762$^{mm.}$ de pression. Le brome ne donna pas de produits d'addition. Le sel d'argent renfermait 42,52 et 42,96 d'argent, ce qui conduisit à l'acide caprylique. Aucun autre acide ne fut découvert.

Par action de l'anhydride phtalique sur l'essence saponifiée, les alcools furent éthérifiés et la partie non combinée donna par distillation sous 22$^{mm.}$ de pression :

1° 71- 91°	9$^{gr.}$,5	densité	0,853	à 15°	P. R.	+	67°53'	à 20°
2° 91- 99	20 ,5	—	0,863	—	—	+	27°	—
3° 99-100	67	—	0,875	—	—	+	20°1'	—
4° 100-101	69	—	0,883	—	—	+	30°0'	—
5° 101-106	68	—	0,896	—	—	+	43°53'	—
6° 106-113	74	—	0,925	—	—	+	69°47'	—
7° 113-120	55	—	0,924	—	—	+	50°38'	—
Résidu	10							
	373$^{gr.}$							

Des fractions de 2 à 5, on a retiré du linalol pur après plusieurs rectifications. Les constantes étaient : densité = 0,869 à 15°; pouvoir rotatoire = + 16°55' à 20°; $n_{D\ 20°}$ = 1,46219; point d'ébullition sous 12$^{mm.}$ = 86°, sous 760$^{mm.}$ = 198-200°. L'oxydation par le

Digitized by Google

mélange chromique a fourni du citral. Par une forte réfrigération les parties 6 et 7 se sont solidifiées. Les cristaux ainsi obtenus étaient formés de d-terpinéol; ils avaient les propriétés suivantes: point de fusion, 38 à 40°; densité à l'état de surfusion à 15° 0,938; $n_{D20°}$ = 1,48102; point d'ébullition 219-221°; déviation + 89°15' à 25°. Avec le nitrite d'amyle et l'acide chlorhydrique, ils ont donné du nitrosochlorure de terpinéol fondant à 113°, lequel traité par la pipéridine a fourni la terpinéolnitrolpipéridide fondant à 154-155°. Après plusieurs jours de contact avec du carbanile la terpinylphényluréthane fondant à 111-112° fut obtenue.

Les alcools combinés à l'anhydride phtalique furent mis en liberté par saponification, rectifiés et fractionnés sous 12mm.. Presque tout distille de 98 à 101°, la densité est de 0,840 et le pouvoir rotatoire nul. L'odeur rappelle celle de la rose et du citronellol. L'acide formique concentré est inactif. L'isocyanate de phényle a donné une phényluréthane fondant à 62-64° dont l'analyse conduit à des nombres correspondant à $C^{16}H^{25}O^{2}Az$. L'oxydation donne tout d'abord un aldéhyde, puis un acide solide reconnu comme acide pélargonique. L'alcool en question est donc l'alcool nonylique. De ce travail on peut donc conclure à la présence dans l'essence d'oranges douces:

1° De l'aldéhyde décylique;
2° Du d-terpinéol;
3° Du d-linalol (coriandrol);
4° De l'alcool nonylique;
5° De l'acide caprylique à l'état d'éther.

Nos connaissances chimiques sur cette essence se bornent à ces données; on voit qu'elles sont assez complètes et la petite proportion dans laquelle entrent les constituants actifs laisse à la fraude un champ d'opérations assez vaste. Nous allons voir quelles sont les principales falsifications et les moyens de les découvrir. Les adultérants les plus employés sont l'essence de citron, l'alcool, l'essence de térébenthine et principalement les terpènes d'essence d'oranges ou de citron, depuis la fabrication des essences déterpénées. L'essence de térébenthine se découvre assez facilement par la détermination du pouvoir rotatoire; en effet l'essence de térébenthine déviant à gauche, les plus petites quantités qu'on introduira dans une essence d'oranges auront pour effet d'abaisser le pouvoir rotatoire. Si l'on veut avoir une preuve plus convaincante de la fraude, il suffit de distiller une certaine quantité d'essence et de recueillir les premières fractions, l'essence de térébenthine ayant un point d'ébullition très bas, s'y trouvera presque tout entière; de l'examen du pouvoir rotatoire, qui sera lévogyre pour l'essence de térébenthine française ou faiblement dextrogyre pour l'essence américaine, on conclura à la falsification. Si l'on avait encore quelques doutes, il suffirait de préparer le nitrosochlorure de pinène et avec celui-ci des composés caractéristiques tels que la pinènenitrolbenzylamine ou la pinènenitrolpipéridine. Quant à la falsification par l'essence de citron ou par les terpènes d'essence d'oranges, on aura encore recours au polarimètre pour les déceler. L'essence de citron amènera une diminution du pouvoir rotatoire tandis que les terpènes d'oranges l'élèveront. Tous ces différents adultérants n'agissent que très peu sur la densité, on pourrait arriver à préparer un mélange dont le pouvoir rotatoire resterait dans les limites prévues. Dans ces conditions, il suffit d'opérer par distillation, le pouvoir rotatoire des premières fractions indiquera toujours la fraude. L'addition d'alcool se reconnaît à une diminution de la densité; de plus, en versant de l'essence goutte à goutte dans l'eau, l'essence pure forme des gouttelettes rondes qui restent bien transparentes tandis que s'il y a de l'alcool l'eau devient louche et l'essence perd sa transparence. Dans tous les cas l'essai par distillation fractionnée est préférable si l'on a assez d'essence, car la différence entre les points d'ébullition de l'alcool et de l'essence étant très élevée, la séparation s'opère très facilement.

MM. Soldani et Berté donnent pour l'examen des essences d'oranges douces les propriétés suivantes: densité à 15°, de 0,847 à 0,853; pouvoir rotatoire à 20° de + 96 à + 98°; par distillation fractionnée la rotation du distillat est toujours supérieure de 1° à la rotation directe, plus souvent de deux degrés et même de trois. Le distillat doit être neutre au réactif de Schiff, sur l'essence celui-ci doit donner une légère coloration. Le point d'ébullition doit être de 79-81° sous pression réduite (20-30mm.) et 173-174° à la pression ordinaire. Il faut voir la manière dont se comportent les essences vis-à-vis de certains réactifs: chloroforme bromé, bisulfite de soude, réactif de Schiff, acide nitrique fumant, etc. Ce dernier, en détruisant l'essence, permet de déceler la présence d'essence minérale.

D'après MM. G.-H. Ogston et Moore dans la grande majorité des cas, le poids spécifique varie de 0,848 à 0,850 et le pouvoir rotatoire de + 96 à + 99°. Sur soixante-dix échantillons examinés en 1899-1900, il n'y en avait que trois dont la densité variait de 0,850 à 0,851, mais le pouvoir rotatoire restait dans les limites ci-dessus. Quand on distille à la pression ordinaire les dix premiers pour cent d'une essence pure, ceux ci ont un pouvoir rotatoire plus grand que celui de l'essence primitive d'au moins 1°. La moyenne des éléva-

Digitized by Google

tions pour la saison a été de 1°,6 (minimum 1°,1, maximum 2°,5). Quand une essence donne pour les dix premiers pour cent distillés une augmentation inférieure à 1°, on peut conclure à la présence d'essence de citron ou de terpènes.

L'essence d'oranges amères au point de vue de ses propriétés diffère peu de l'essence d'oranges douces, la densité est la même et le pouvoir rotatoire descend un peu plus bas et peut varier de + 92 à + 98°. L'odeur et la saveur sont à peu près les seules propriétés qui les distinguent. Au point de vue commercial l'essence d'oranges amères est très peu importante.

Suivant M. J. Parry, l'essence d'oranges Jaugérines est tout à fait différente des deux variétés précédentes, sa densité à 15°,5 est de 0,8589 et son pouvoir rotatoire + 70°47'. Placée dans un mélange réfrigérant, elle donne un précipité de petites aiguilles jaunes qui fondent à 70°.

Essence de mandarines. — La mandarine serait selon de Luca le fruit du *Citrus bigaradia sinensis* et du *Citrus bigaradia myrtifolia*; mais d'après Sawer et F. v. Müller, ce serait le *Citrus nobilis* Loureiro. Par expression de son écorce, on en retire une huile essentielle à parfum très délicat. Cette essence possède une belle couleur jaune et une légère fluorescence bleue que l'on remarque mieux en la diluant dans l'alcool. On la prépare en Algérie, dans le midi de l'Italie et en Sicile. Sa densité peut varier de 0,854 à 0,858, et son pouvoir rotatoire de + 65 à + 75°. Des essences de mandarines distillées à Porto-Alegre (Brésil) avaient les propriétés suivantes : densité, 0,8515 et 0,851 ; pouvoir rotatoire, + 74°16' à 17°20' à 16°.

L'essence de mandarines commence à bouillir à 175°. S. de Luca y a trouvé un terpène bouillant à 178° et formant un chlorhydrate solide avec l'acide chlorhydrique. La partie bouillant entre 175 et 177°, en solution dans l'acide acétique fournit par action du brome un tétrabromure fondant à 104-105°; elle donne aussi un dichlorhydrate de dipentène fondant à 49°. La majeure partie des autres produits est formée de d-limonène. L'essence de mandarines renferme aussi du citral.

Si on fait bouillir les fractions qui renferment les aldéhydes avec de la β-naphtylamine et de l'acide pyruvique, on obtient un précipité jaune. Ce produit ne présente pas de point de fusion bien net, il commence à fondre vers 197° et ne devient complètement liquide qu'à 222°. L'essence de mandarines renferme donc très probablement deux aldéhydes : le citral et le citronellal.

D'après MM. Flatau et Labbé, l'essence de mandarines serait composée de 98 °/₀ de limonène, de traces de citral et d'environ 1 °/₀ du même éther insoluble dans l'alcool qui se trouve dans l'essence d'oranges douces.

Il a été montré que la base fluorescente de cette essence est l'éther méthylique de l'acide méthylanthranilique. Voici comment on opéra : 5 kgr. d'essence de mandarines furent agités avec de l'acide sulfurique, et on isola 36gr. d'un produit basique distillant à 130-131° sous 13mm. Sa densité était de 1,120 à 15° et son point de fusion 18,5-19°,5, son odeur ressemble à celle de l'anthranilate de méthyle et il a la propriété de donner des sels et des sels doubles.

L'acide iodhydrique donne de l'iodure de méthyle, et il est saponifié par la potasse caustique alcoolique, de cette solution alcaline, l'acide acétique précipite l'acide anthranilique. Cet acide fond à 179° et se dédouble vers 160-170° en présence d'acide chlorhydrique en acide carbonique et méthylaniline, il donne comme l'acide de synthèse l'acide nitrosométhylanthranilique fondant à 128°, l'acide acétylméthylanthranilique fondant à 186° et l'acide benzoylméthylanthranilique fondant à 161°.

L'essence de mandarines n'est malheureusement pas, elle aussi, à l'abri des falsifications. L'agent adultérant le plus employé est l'essence d'oranges amères; l'essence de térébenthine, l'alcool, l'essence de citron s'emploient aussi. Comme pour l'essence d'oranges douces, on vérifiera la pureté par l'examen polarimétrique et par distillation fractionnée suivie de la détermination du pouvoir rotatoire des premières parties du distillat. L'essence de térébenthine aura pour effet d'abaisser le pouvoir rotatoire, tandis que les essences d'oranges l'augmentent.

Avec les essences d'oranges comme avec les autres essences de fruits d'hespéridées, on fabrique des essences concentrées et des essences déterpénées. L'essence d'oranges douces sans terpènes possède une densité de 0,893 à 0,895 et un pouvoir rotatoire voisin de + 13°. L'effet de la disparition des terpènes est donc d'élever considérablement la densité et d'abaisser le pouvoir rotatoire, elle rend aussi l'essence soluble dans l'alcool à 70°.

Le rapport de concentration de l'essence déterpénée à l'essence ordinaire est d'environ 1 à 30. Ces essences présentent le grand avantage d'une entière solubilité, d'une conservation beaucoup plus facile, elles représentent une très grande puissance de parfum sous un poids très restreint, puisque 1kgr. de ces essences est équivalent à 30kgr. d'essence ordinaire.

Grasse, Février 1902.

Digitized by Google

L'ANALYSE INDUSTRIELLE DES MINIUMS

NOUVEAU PROCÉDÉ DE DOSAGE VOLUMÉTRIQUE

PAR E. SZTERKHERS

Ingénieur Chimiste.

Le minium est une combinaison de peroxyde et de protoxyde de plomb.

Dans un minium, on distingue : le minium vrai dont la formule est Pb^3O^4 ou PbO^2, 2 PbO ; la litharge non convertie ou protoxyde de plomb libre PbO, et les impuretés (sulfate de plomb, silice, plomb non oxydé, etc...).

La qualité du minium dépend de sa richesse en peroxyde PbO^2, ou en minium vrai Pb^3O^4 et de sa pauvreté en impuretés de toutes sortes.

D'après la formule, on voit qu'un minium théorique renfermera 34,8% de peroxyde ou encore sera constitué uniquement par ce que nous avons appelé du minium vrai, tandis qu'il ne renfermera ni protoxyde libre, ni impuretés.

On peut doser le peroxyde de plomb gravimétriquement ou volumétriquement.

Le seul dosage gravimétrique employé couramment est celui à l'acide nitrique ou à l'acide acétique : nous allons le décrire car il servira de terme de comparaison avec notre méthode.

ANALYSE DU MINIUM PAR L'ACIDE NITRIQUE.

Le minium est attaqué par l'acide nitrique dilué de densité d'environ 1,2 ; le protoxyde se dissout dans l'acide, tandis que le peroxyde reste insoluble.

La réaction est la suivante :

$$PbO^2,2PbO + 4AzO^3H = 2(AzO^3)^2Pb + 2H^2O + PbO^2$$

Mode opératoire. — On attaque 1gr. de minium en poudre impalpable par un mélange de 1cc. d'acide nitrique pur et de 50cc. d'eau bouillante. On agite jusqu'à disparition totale de la teinte rouge du minium, et on chauffe pendant 1/4 d'heure au bain-marie. On filtre sur filtre taré, on lave à l'eau chaude pour enlever le nitrate de plomb jusqu'à ce qu'une goutte du filtratum ne donne plus de précipité jaune avec l'iodure de potassium. On sèche à l'étuve à 111°, et l'on pèse. On a le peroxyde.

Cette méthode n'est pas rigoureusement exacte (le peroxyde étant légèrement soluble dans l'acide nitrique en excès) mais si l'on opère toujours dans les mêmes conditions, on obtient des résultats comparables.

On a proposé l'acide acétique dans lequel le peroxyde est insoluble, mais la filtration est beaucoup plus difficile, et les résultats concordent à quelques dixièmes pour cent près avec ceux donnés pour l'acide nitrique ; — cette approximation est bien suffisante pour la pratique industrielle.

Dosage des impuretés. — On mélange 10gr. de minium, 10gr. de saccharose ou d'acide oxalique, 50cc. d'eau bouillante et 10cc. d'acide nitrique pur. On agite ; le peroxyde étant réduit passe à l'état de protoxyde et tout le minium se dissout. Restent les impuretés qu'on lave et qu'on pèse sur filtre taré.

MÉTHODES VOLUMÉTRIQUES.

Les deux méthodes connues sont :

a. La méthode à l'acide oxalique ; *b.* La méthode à l'iodure de potassium.

Nous discuterons et comparerons ces méthodes plus loin.

MÉTHODE VOLUMÉTRIQUE AU NITRITE DE SOUDE. — *Principe.* — Le nitrite de soude en milieu légèrement acide et étendu est un réducteur vis-à-vis de certains corps et en particulier du peroxyde de plomb.

Donc, si l'on dédouble le minium par l'acide nitrique en protoxyde et en bioxyde, et qu'on se place en solution étendue et faiblement acide, une solution étendue de nitrite réduit le peroxyde à l'état de protoxyde soluble dans le milieu acide ; le nitrite passe à l'état de nitrate.

La fin de la réaction est indiquée par la disparition de la dernière trace de peroxyde. Pratiquement, il est avantageux de mettre un excès de nitrite, de doser cet excès de nitrite, et alors la fin de la réaction est indiquée par la coloration rose persistante donnée par une goutte de permanganate.

Digitized by Google

La réaction se passe en deux phases :

1° Transformation du minium en peroxyde :

$$PbO^2,2PbO + 4AzO^3H = 2(AzO^3)^2Pb + 2H^2O + PbO^2$$

2° Titrage du peroxyde au moyen du nitrite de soude :

$$PbO^2 + 2AzO^3H + NaAzO^2 = (AzO^3)^2Pb + NaAzO^3 + H^2O$$

Liqueurs a préparer. — *Nitrite de soude pur.* — On prépare le nitrite de soude pur en prenant le sel commercial à 98/99, le faisant recristalliser plusieurs fois à 50° B., essorant chaque fois les cristaux à la trompe. On sèche à douce température, et on conserve en flacons secs et hermétiquement bouchés.

On prépare une solution à 10gr. au litre de nitrite pur.

Liqueur de permanganate. — On fait une solution à 8gr. au litre environ de permanganate pur.

Titrage du permanganate de potasse. — On titre la solution de permanganate au moyen de la solution à 10gr. au litre de nitrite pur.

On chauffe un mélange de 50cc. d'acide sulfurique dilué au 1/5 et de 300cc. d'eau vers 40°.

A l'aide d'une burette on laisse couler dans ce mélange 20cc. de permanganate.

Avec une seconde burette, on laisse couler la solution de nitrite pur en agitant fortement jusqu'à disparition de la couleur rose du permanganate.

Nous avons trouvé par exemple que les 20cc. de permanganate correspondent à 18cc.,6 de nitrite.

$$\text{Donc } 1^{cc.}\ MnO^4K \text{ vaut } \frac{18,6}{20} = 0,93 \text{ de } NaAzO^2$$

Mode opératoire. — On prend 5gr. de minium qu'on introduit dans une capsule, 100cc. d'eau bouillante et 5 à 7cc. d'acide nitrique pur. On chauffe au bain-marie environ 1/4 d'heure de façon à dissoudre le protoxyde et laisser le peroxyde insoluble. Le précipité obtenu doit être bien noir.

On laisse refroidir à environ 50°. Puis à l'aide d'une burette on laisse couler goutte à goutte la solution de nitrite en agitant fortement. Le peroxyde se dissout à l'état de protoxyde en oxydant le nitrite ; on voit le précipité noir diminuer ; vers la fin de la réaction, on ralentit ; on ajoute un excès de nitrite de façon à être bien certain que tout le peroxyde a été réduit. On note le nombre de cc. N, employés.

A l'aide de la burette à permanganate, on laisse couler dans la capsule du permanganate jusqu'à coloration rose persistante au bout de 1 minute. On note les N^2cc. de permanganate employés.

Or N^2 de permanganate équivalent à $N^2 \times 0,93 = N^3$ de nitrite.

La différence $N^1 - N^3$ donne la quantité exacte de nitrite nécessaire à la réduction du peroxyde.

Voici un dosage qui donnera une idée des volumes de solution à employer.

Soit 5gr. de minium traités comme nous avons vu.

1re burette à nitrite.....	employé	44cc.,1 de nitrite.
2e burette à permanganate.....	employé	1cc. de permanganate.

1cc. de permanganate équivaut à 0cc,93 de la solution de nitrite. La quantité de nitrite strictement nécessaire à la réaction est donc :

$$44,10 - 0,93 = 43^{cc.},17$$

$$\text{Ces } 43^{cc.},17 \text{ renferment en poids } \frac{10 \times 43,17}{1000} \text{ de nitrite.}$$

Or la formule : $PbO^2 + NaAzO^2 = PbO + NaAzO^3$ montre que :

239gr. de peroxyde correspondent à 69gr. de nitrite.

$$\text{Les } 43^{cc.},17 \text{ ou } \frac{10 \times 43,17}{1000} \text{ valent } \frac{239 \times 10 \times 43,17}{69 \times 1000} \text{ de peroxyde}$$

Ceci pour 5gr. D'où :

$$\text{Peroxyde } \% = \frac{239 \times 10 \times 43,17 \times 100}{69 \times 1.000 \times 5} = 29,9\ \%$$

Soit N le nombre de cc. rectifié représentant le nitrite employé à la réduction du peroxyde. En suivant cette méthode, la formule suivante donne immédiatement la richesse du minium en peroxyde :

$$\text{Peroxyde } \% = N \times 0,693 = P$$

Digitized by Google

Connaissant le peroxyde pour avoir la richesse en minium vrai, on a la proportion :

100 de minium pur.....	donnent	34,8	de peroxyde
x de minium vrai.....	—	P	—

$$\frac{100}{x} = \frac{34,8}{P}$$

Quantité % de minium vrai..... $x = 100 \frac{P}{34,8}$

Si nous supposons un minium à 30 % de peroxyde, sans impuretés appréciables (silice, sulfate de plomb, etc...), il aura la constitution suivante :

Minium vrai.....	86 %
Litharge ou protoxyde libre.....	14 %

On sait que la couleur du minium est fonction de la teneur en peroxyde ou en minium vrai. De là découle une classification rationnelle et méthodique des miniums au point de vue de leurs diverses qualités et en particulier du pouvoir colorant.

Si nous désignons par 100 la teneur en minium vrai du minium théorique et par 0 celle de la litharge pure, de 0 à 100, nous aurons par graduation des miniums de plus en plus purs.

Le tableau suivant montre immédiatement l'intérêt de cette classification :

	Peroxyde.	Teneur en minium vrai.	Litharge non convertie.
Minium théorique (qualité extra).....	34,8 %	100 %	0 %
— (bonne qualité).....	30	86	14
— (moyenne qualité).....	25	72	28
— (pauvre).....	20	57,5	42,5
Litharge fortement miniumée.....	15	43	57
— miniumée.....	10	28,7	71,3
— ordinaire.....	5	14,3	85,7
— pure.....	0	0	100

Le degré de conversion de la litharge en minium sera donc représenté par le rapport de la quantité de minium vrai à 100.

Nous avons insisté sur cette considération de minium vrai, car c'est un facteur bien déterminé qui permet de se rendre compte d'une façon nette et précise de la qualité d'un minium donné.

Dosage des impuretés. — Le dosage des impuretés s'effectue avec la liqueur ayant servi au dosage volumétrique. On filtre, on lave et on pèse sur filtre taré.

Il existe une méthode indirecte volumétrique qui consiste à doser le plomb total à l'aide d'une solution de chromate de potasse connue. Connaissant PbO^2 et PbO total, par différence à 100, on obtient le chiffre des impuretés.

Nous ne décrirons pas cette méthode qui est classique. On dosera le plomb total sur la même liqueur.

Comparaison des diverses méthodes. — Pour nous rendre compte de l'exactitude de notre méthode, nous avons fait plusieurs dosages de peroxyde par la méthode à l'acide nitrique concurremment avec celle au nitrite de soude.

Voici quelques résultats obtenus :

Echantillons.	Méthode volumétrique au nitrite de soude.	Méthode gravimétrique à l'acide nitrique.	Différences.
I.....	28,9 % peroxyde	28,95 % peroxyde	0,05 %
II.....	32,9 —	32,92 —	0,02
III.....	28,8 —	29,14 —	0,34

L'erreur maxima affecte le chiffre des dixièmes ; cette méthode se recommande donc par sa simplicité, sa rapidité et son exactitude. Nous la préférons aux deux méthodes connues.

a. — Méthode à l'acide oxalique. — On attaque le minium par l'acide nitrique, et on titre le peroxyde par l'acide oxalique en solution légèrement acide à l'*ébullition ;* l'excès d'acide oxalique est titré au permanganate.

L'ébullition de la liqueur peut donner lieu à quelques pertes, l'oxalate de plomb formé est insoluble et masque la fin de la réaction, qui est difficile à saisir ; de plus le permanganate est imparfaitement réduit vers la fin de l'opération, ce qui enlève de la sensibilité à cette méthode.

Digitized by Google

En outre, l'acide oxalique en solution étendue se conserve mal; il subit une décomposition cryptogamique sous l'influence de la lumière.

Dans la méthode à l'acide oxalique, il ne faut guère compter obtenir un résultat à moins de 0,5 % près.

b. — Méthode à l'iodure de potassium. — On attaque le minium par HCl; le chlore dégagé est reçu dans une solution de KI, et l'iode déplacé mesuré volumétriquement au moyen de l'hyposulfite de soude.

C'est une méthode délicate et assez longue.

Remarques. — Lors de l'attaque des miniums par l'acide nitrique, il est avantageux d'employer un bain-marie à niveau constant à couvercle muni de pochettes dans lesquelles on loge les capsules chauffées directement par la vapeur.

La solution de nitrite doit être vérifiée de temps en temps au moyen de nitrite pur.

La méthode volumétrique au nitrite a un double avantage dans les laboratoires où l'on analyse les miniums et nitrites : outre qu'elle est rapide, elle permet d'analyser indifféremment les nitrites et miniums en se servant des mêmes solutions titrées.

Analyse des mines oranges et litharges. — La mine orange est un minium obtenu par décomposition de la céruse par la chaleur. On peut y doser le peroxyde par la méthode au nitrite.

La litharge est du protoxyde de plomb plus ou moins pur. On en trouve dans le commerce de différentes qualités: litharge jaune d'or, litharge saumon, litharge brune, miniumée, etc. Les colorations diverses de ces litharges sont dues à la proportion de peroxyde qu'elles renferment.

Dosage du peroxyde. — On opère comme pour le minium et on dose le peroxyde volumétriquement par la méthode au nitrite de soude.

Les autres impuretés sont constituées par de l'acide carbonique, du sulfate de plomb, du plomb métallique, de la silice, etc...

Insoluble (sulfate de plomb, silice). — On prend 10gr. de litharge, 50cc. d'eau bouillante, 1gr. de saccharose et 10cc. d'acide nitrique. On agite, on filtre et on pèse sur filtre taré.

Acide carbonique. — Au moyen de l'appareil de Fresenius ou de Mohr.

Plomb total. — On le dose à l'état de sulfate de plomb sur la liqueur provenant du dosage de l'insoluble.

Nous avons fait de nombreuses analyses de miniums que nous avons vérifiées par la méthode gravimétrique, et nous avons toujours eu une approximation plus que suffisante pour un dosage industriel; aussi nous avons choisi la méthode volumétrique au nitrite comme méthode de choix.

Nous essaierons d'appliquer le pouvoir réducteur du nitrite de soude, à froid en solution légèrement acide, à divers produits tels que les bioxydes de manganèse, de baryum; le bichromate de potasse, et en général à tous les corps suroxydés ; nous tiendrons les lecteurs de la *Revue* au courant de ces essais, espérant les intéresser dans l'application d'une méthode aussi simple que rapide.

Paris, Février 1902.

Théories modernes de l'Electrochimie[1]

Par Adolphe MINET

La dissolution électrolytique et la théorie des ions dans leur rapport avec les constantes électrolytiques.

CONDUCTIBILITÉ ÉLECTROLYTIQUE.

Nous avons donné dans la première partie de notre étude[2] la définition des constantes électrolytiques, parmi lesquelles figure la *conductibilité ;* nous rappellerons seulement ici les symboles de cette quantité et de son inverse, la *résistance*.

1° *Conductibilité actuelle*, *c*, ou conductibilité d'un électrolyte de dimensions quelconques, mais pouvant toujours être ramenées à celles d'un *volume régulier*, d'un volume

1. Pour la première et la seconde parties de cette étude, voyez *R. G. C.*, 1901, 4, 309 et 397.
2. Voyez *R. G. C.*, 1901, 4, 312.

Digitized by Google

par exemple compris entre deux électrodes parallèles, de section S, en centimètres carrés, et distantes de L en centimètres.

Résistance actuelle, r, du même électrolyte ; $r = \frac{1}{c}$ ou $c = \frac{1}{r}$; r est exprimé en *ohms*[1], c en inverse d'ohm ou *mhos*.

2° *Conductibilité spécifique*, γ, ou conductibilité d'un cube de l'électrolyte de $1^{cm.}$ de côté ; on peut écrire $c = \frac{\gamma S}{L}$ ou $\gamma = \frac{cL}{S}$.

Résistance spécifique, λ, ou résistance d'un cube de l'électrolyte de $1^{cm.}$ de côté; $\lambda = \frac{1}{\gamma}$

3° *Conductibilité moléculaire*, μ, ou conductibilité de l'électrolyte compris entre deux électrodes parallèles, distantes de $1^{cm.}$, et de surfaces telles que le volume V du liquide qu'elles limitent contienne exactement une *molécule-gramme* de l'électrolyte.

V étant exprimé en centimètres cubes, on a $\mu = V\gamma$; soit n le nombre de molécules-grammes, contenu dans $1^{cc.}$; $n = \frac{1}{V}$ et l'on peut écrire aussi $\mu = \frac{\gamma}{n}$.

Résistance moléculaire, H, l'inverse de la conductibilité moléculaire $H = \frac{1}{\mu}$; et l'on aura pour expressions de H en fonction de la résistance spécifique, et du volume V ou du terme n : $H = \frac{\lambda}{V}$ ou $H = n\lambda$.

Détermination de la conductibilité. — Parmi les physiciens qui se sont plus particulièrement occupés de la mesure de conductibilité des électrolytes dissous, nous citerons pour la France, Bouty, Chassy, Daniel Berthelot, Lucien Poincaré ; et pour l'étranger, Kohlrausch, Kistiakowsky, Kramchals, Lœb et Nernst, Ostwald et Walden.

On sait combien a été féconde l'idée de rapporter les *quantités physiques et chimiques* à des masses proportionnelles aux *poids atomiques* ou aux *poids moléculaires* des corps.

C'est en comparant les *chaleurs de formation* rapportées aux *équivalents chimiques* au lieu de l'unité de poids, ainsi que le faisaient leurs devanciers, que Favre trouva les lois qui interviennent dans le travail moléculaire des corps qui se combinent et que Berthelot put définitivement les établir.

De même, Dulong et Petit reconnurent que les *atomes de tous les corps simples avaient la même capacité pour la chaleur*, et Wœstyne supposa que les éléments, en entrant en combinaison, conservent leur chaleur atomique, et, que par suite, la *chaleur spécifique* des combinaisons résulte d'une *propriété additive*, c'est-à-dire qu'elle est égale à la somme des chaleurs atomiques des éléments constituants.

L'hypothèse d'Avogadro (*un volume déterminé de gaz, quelle qu'en soit la nature, renferme le même nombre de molécules*), a servi de base à la théorie cinétique des gaz, et c'est en étudiant les dissolutions *équimoléculaires* qu'on a pu établir les lois relatives à leur *pression osmotique*, *leur tension de vapeur*, *leur point de congélation*, et en général leurs propriétés physiques.

La notion de la *conductibilité moléculaire*, telle que nous l'avons définie, devait être également féconde grâce aux recherches de physiciens tels que Bouty, Ostwald, Hittdorf, Kohlrausch, Lodge et Whetham.

Méthode de mesure. — Lorsqu'on connaît la résistance d'un électrolyte de nature et de dimensions données, nous savons comment on peut en déduire les résistances spécifique et moléculaire du même électrolyte, et par suite les conductibilités correspondantes qui sont les inverses de ces quantités.

Mais tandis que la mesure des résistances d'un conducteur homogène, un fil métallique par exemple, est très simple, celle de la résistance des électrolytes dissous présente quelques complications dans le détail desquelles nous ne rentrerons pas ici, renvoyant pour cela le lecteur à notre *traité théorique et pratique d'électrochimie*[2].

Nous décrirons seulement la méthode proposée par Fuchs, dite méthode électrométrique assez simple et très répandue; ajoutons qu'elle peut s'appliquer aussi bien à la mesure des résistances des électrolytes fondus qu'à celle des électrolytes dissous.

1. L'*ohm* est représenté par la résistance à 0° d'une colonne de mercure de $1^{mm^2.}$ de section et de $106^{cm.},2$ de longueur.

2. *Traité théorique et pratique d'électrochimie*, par Adolphe Minet, p. 107, et suiv. Béranger, éditeur.

Digitized by Google

Méthode de Fuchs. — La figure 1 donne une vue du *système électrolytique* adopté dans cette méthode; la figure 2, celle du *système électrique* complet.

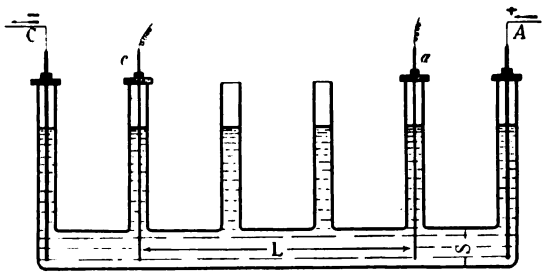


Fig. 1. — Système électrolytique de Fuchs.

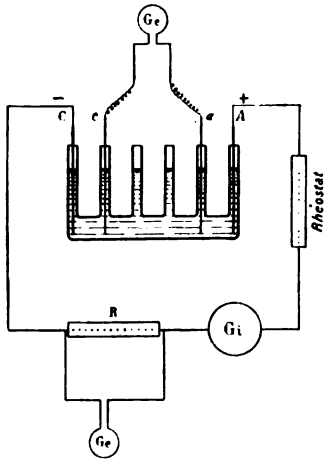


Fig. 2. — Méthode de Fuchs pour la mesure de la résistance des électrolytes.

L'électrolyte est contenu dans un appareil en verre à cinq ou six branches, ou tubes verticaux soudés sur un tube horizontal fermé aux deux extrémités; les tubes extrêmes reçoivent les électrodes A, C, par où entre et sort le courant fourni par la source P, dans deux autres tubes du centre sont introduits deux fils *a*, *c*, qui plongent dans l'électrolyte marquant ainsi deux points entre lesquels se trouve la résistance *r* à mesurer.

L'électrolyte est traversé par le même courant qui parcourt le rhéostat (figure 2), et une résistance connue R, choisie voisine de la résistance *r* cherchée.

L'intensité du courant est réglée par le rhéostat qui sert aussi de commutateur; la différence de potentiel en A, C, ne doit pas être très supérieure à la force électromotrice de décomposition de l'électrolyte étudié.

On mesure la différence de potentiel E en *a-c*, et la différence de potentiel E_1, à l'entrée et à la sortie de la résistance connue R, à *circuit ouvert*, soit au moyen de l'électromètre, soit par la méthode en opposition, ou encore par la méthode du condensateur.

Pendant la détermination de E et E_1, on doit maintenir l'intensité du courant rigoureusement constante en agissant sur le rhéostat, s'il y a lieu.

$$\text{On a} \quad r = \frac{E}{I} \text{ et } R = \frac{E_1}{I} \qquad \text{d'ou} \quad r = \frac{E}{E_1} R$$

On échappe ainsi à l'obligation d'une mesure absolue de l'intensité du courant, et même des différences de potentiel E, E_1; la rigueur de l'opération repose dès lors uniquement sur l'exactitude de la valeur de R, qu'on peut toujours déterminer avec une grande approximation.

Les électrodes A, C, sont en platine; la nature des tiges *a*, *c*, varie avec celle de l'électrolyte; lorsque celui-ci est un acide les tiges *a*, *c*, sont en platine; elles sont constituées du même métal que celui de l'électrolyte, pour les espèces de sels autres que les sels alcalins et alcalino-terreux, dans ce dernier cas, elles sont en argent.

Résistance de l'eau et de l'alcool. — L'eau et l'alcool dont la constitution chimique est différente de celle de la plupart des électrolytes paraissent cependant doués d'une certaine conductibilité pour l'électricité.

M. Foussereau a trouvé que la conductibilité de *l'eau distillée* peut être mesurée par les méthodes ordinaires, mais qu'elle varie considérablement avec les échantillons étudiés, et pour un même échantillon, suivant qu'il a séjourné plus ou moins longtemps dans des vases de verre, même hermétiquement fermés.

Les résistances spécifiques de l'eau, mesurées par M. Foussereau vers 15°, variaient suivant les échantillons entre $1{,}29 \times 10^5$ ohms, et $7{,}125 \times 10^5$; M. Kohlrausch a réussi à obtenir une eau distillée dont la résistance spécifique était de $3{,}109 \times 10^6$ ohms; c'est-à-dire d'un peu plus de 3 mégohms, et vingt-cinq fois plus résistante que l'eau distillée la plus conductrice parmi celles qu'avait observées M. Foussereau.

Etant donnés ces chiffres, on peut admettre que l'eau chimiquement pure est *absolument dénuée de toute conductibilité*, et que la conductibilité que présente l'eau distillée résulte de la présence de sels ou acides étrangers, dont il difficile d'éviter des traces.

C'est ainsi qu'on a calculé qu'il suffisait de la présence dans l'eau de un dix millio-

Digitized by Google

nième d'acide chlorhydrique, pour que l'eau possédât le degré de conductibilité trouvé par M. Foussereau, à celui des échantillons d'eau le plus résistant, deux cents millionièmes du même acide donneraient à l'eau une conductibilité semblable à celle que Kohlrausch a mesurée sur l'échantillon également le plus résistant.

L'alcool absolu, ou réputé comme tel, est plus résistant que l'eau distillée; M. Foussereau a trouvé pour sa résistance spécifique des nombres variant entre $2,47 \times 10^6$ ohms et $7,031 \times 10^6$ à la température de 15°.

Comme pour l'eau, un séjour prolongé dans un vase de verre augmente la conductibilité de l'alcool dont certains échantillons ont présenté des résistances spécifiques voisines de $2,78 \times 10^5$ ohms.

La plupart des composés organiques qui ne sont pas à fonctions acide, saline ou basique, présentent les mêmes caractères que l'eau et l'alcool, ils sont d'autant plus résistants qu'ils sont plus purs.

Il résulte de ce qui précède que, chaque fois qu'on aura à déterminer la résistance spécifique d'un électrolyte en solution aqueuse très diluée, il y aura lieu de tenir compte de la résistance propre de l'eau; la correction à faire serait facile si l'on pouvait admettre que l'eau conserve, en dissolvant l'électrolyte, sa conductibilité première, mais, peut-on avancer ce fait avec toute certitude?

Une foule de cas peut se présenter, variant avec la nature des impuretés de l'eau et celle de l'électrolyte dissous; or, dans la majorité des cas, pour ne pas dire dans tous, les impuretés de l'eau étant inconnues, on ne pourra déterminer, *a priori*, le terme correctif.

Résistance du chlorure de potassium. — La résistance spécifique du chlorure de potassium a été déterminée avec beaucoup de soin par M. Bouty, jusqu'au degré de dilution correspondant à 1/1000 d'équivalent par litre, c'est-à-dire, 1 millionième d'équivalent par centimètre cube.

Voici les résultats obtenus par ce savant :

Chlorure de potassium
ClK = 74,60

Nombre d'équivalents par litre $N = 1000n$.	Résistance à 0° en ohms. spécifique λ	Résistance à 0° en ohms. moléculaire $H = \frac{\lambda N}{1000}$	Conductibilité à 0° en mhos. spécifique $\gamma = \frac{1}{\lambda}$	Conductibilité à 0° en mhos. moléculaire $\mu = \frac{1}{H}$	Coefficient de variation avec la température de 0 à 30° a
	ω				
3	5,172	0,01552	0,19353	64,51	0,023
2	7,785	0,01557	0,1282	64,10	0,0259
1	15,415	0,01542	0,06518	65,18	0,0291
0,5	30,490	0,01525	0,03279	65,57	0,0302
0,2	72,230	0,01445	0,01384	69,20	0,0326
0,1	141	0,01410	$0,07092 \times 10^{-1}$	70,92	0,0327
0,01	1325	0,01325	$0,07547 \times 10^{-2}$	75,47	0,0333
0,001	12697	0,01270	$0,07874 \times 10^{-3}$	78,74	0,0333

Il y a lieu de faire une première observation sur les chiffres contenus dans ce tableau; la *conductibilité moléculaire* augmente avec la dilution, et tend vers une valeur constante pour les grandes dilutions, ou en d'autres termes à partir d'une dilution donnée, la *conductibilité spécifique* est en raison inverse du nombre d'équivalents de l'électrolyte dissous dans un volume donné.

Si l'on admet avec Arrhénius que les électrolytes dissous sont à l'*état dissocié* et que seuls les *ions libres*, c'est-à-dire les ions résultant de la dissociation électrolytique contribuent à la conductibilité, les faits concordent avec la théorie.

Et comme l'expérience indique également que le degré de dissociation augmente avec la dilution pour être complète à une dilution limite, ou du moins atteindre une valeur constante, il s'en suit qu'à partir de cette même dilution la conductibilité moléculaire devra être constante.

Vérification de la formule de Kohlrausch. — Nous avons vu que, d'après Kohlrausch[1]

1. *R. G. C.*, 1901, 4, 313.

Digitized by Google

la conductibilité moléculaire des sels formés de deux ions monovalents est donnée par la relation $\mu = \mu_\infty - Am^{1/3}$, A ayant pour valeur 213, m étant le nombre de molécules-grammes par litre de solution.

Kohlrausch a trouvé que la conductibilité moléculaire μ_∞ du chlorure de potassium est 89,8 mhos à 0°.

On peut se proposer de calculer, avec la relation donnée, la conductibilité moléculaire μ_{1000}, d'une solution de chlorure de potassium contenant 1/1000 d'équivalent par litre, et comparer le chiffre obtenu avec le résultat donné par Bouty, pour la même dilution :

$$\text{On a} \quad \mu = 89{,}8 - 213 \times \left(\frac{1}{1.000}\right)^{1/3} \quad \text{d'où} \quad \mu = 89{,}8 - 213 \times 0{,}0463 = 89{,}8 - 9{,}9 = 79{,}9$$

Bouty avait trouvé 78,7 ; la théorie est donc conforme ici aux résultats de l'expérience.

Variation de la conductibilité avec la température. — La conductibilité des électrolytes dissous augmente avec la température, soit C_t la conductibilité à t^o ; C_o la conductibilité à 0°. On a : $C_t = C_o[1 + at]$.

Le coefficient de variation a augmenté de dilution pour atteindre une valeur constante, à partir d'une dilution donnée ; cette valeur limite est $a = 0{,}0333$, pour le chlorure de potassium, à partir d'une dilution correspondant à 1/500 d'équivalent par litre.

Recherches de Bouty. — Ce savant, à la suite de la détermination de la conductibilité moléculaire d'un grand nombre de sels, et trouvant pour cette quantité des valeurs peu différentes, avait été conduit à admettre que la *conductibilité moléculaire limite* était la même pour tous les sels ; d'autres expériences plus récentes ne semblent pas avoir confirmé cette hypothèse, du moins dans une forme aussi générale.

Mesures récentes de conductibilité. — Ainsi que l'indique le tableau I, on doit à Kohlrausch, Kistiakowsky, Kramchals, Lœb et Nernst, Ostwald et Walden, la mesure de la conductibilité des principaux électrolytes, à des dilutions différentes.

Les valeurs μ_∞, du tableau ont été calculées d'après la formule suivante donnée par Ostwald : $\mu_\infty = d + \mu_{\nu i}$; d étant, pour une température donnée, fonction du volume ν, ainsi que du produit des valences des ions, est indépendant de la nature du sel considéré.

Les valeurs de μ_∞ mises entre parenthèses ne sont pas exactes ; elles correspondent au cas où la formule d'Ostwald ne s'applique pas.

Variation de la conductibilité avec la température. — Kohlrausch a déterminé le coefficient de variation de la conductibilité avec la température, pour un grand nombre d'électrolytes, à des degrés moyens de concentration[1]. Il a trouvé, pour la valeur de ce coefficient et pour des concentrations correspondant à la dissolution d'un équivalent par litre, un nombre voisin de $a = 0{,}02$.

Lois d'Ostwald. — Nous avons appelé α le *degré de dissociation* d'un électrolyte[2] ; c'est pour un volume ν donné de dissolution, le rapport entre le nombre M' d'ions libres, au nombre M d'ions libres également dans le cas où la dissociation est complète : $\alpha = \frac{M'}{M}$; comme d'après la théorie d'Arrhénius la conductibilité moléculaire μ_ν correspondant au volume ν est proportionnelle au nombre d'ions libres M', et comme, d'autre part, la conductibilité moléculaire devient constante à partir d'une dilution donnée, et pour laquelle le nombre des ions libres est M, on peut écrire $\frac{\mu_\nu}{\mu_\infty} = \frac{M'}{M}$ ou $\alpha = \frac{\mu_\nu}{\mu_\infty}$.

Cette formule est ainsi énoncée par Ostwald :

Le degré de dissociation α d'une solution est égal au rapport de la conductibilité moléculaire qu'aurait cette solution, si on la diluait suffisamment pour dissocier toutes les molécules.

Premier corollaire. — Donnons à une des relations précédentes la forme

$$\mu_\nu = \frac{M'}{M}\mu_\infty \text{ d'où}^3 \ \mu_\nu = \frac{N'}{N}\mu_\infty.$$

1. *La théorie des ions et l'électrolyse,* par Hollard. Carré et Naud, éditeurs, p. 65.
2. *R. G. C.*, 1901, 4, 311.
3. α le degré de dissociation s'exprime aussi par la relation $\alpha = \frac{N'}{N}$, ou N' est le nombre de molécules dissociées, N le nombre de molécules primitivement dissoutes.

Digitized by Google

TABLEAU I

Conductibilités moléculaires

d'après Kohlrausch, Kistiakowsky, Kramchals, Lœb et Nernst, Ostwald et Walden.

Electrolytes	Conductibilités moléculaires μ_{32}	μ_{1024}	μ_{∞}
Sels à anions et cathions univalents			
LiCl	103,54	115,75	116,93
	105,02	113,74	
NaCl	113,32	125,97	126,92
	113,95	125,01	
	113,85	125,22	
KCl	133,98		149,67
	135,32	148,75	
RbCl	137,13	149,99	152,75
CsCl	136,70	150,73	152,86
NaBr	114,70	127,45	129,37
KBr	136,81	150,10	153,07
NaI	112,36	126,60	127,98
KI	136,60	149,56	152,43
NaFl	92,48	103,43	105,32
$AgAzO^3$	117,46	131,07	132,02
	116,42	130,86	
$TlAzO^3$	128,62	141,91	143,08
AzH^4Cl	135,43	146,69	149,46
$NaAzO^3$	107,89	119,80	121,50
	107,15	118,52	
$NaClO^3$	100,99	111,93	115,20
$KBrO^3$	113,74	125,54	128,73
$NaIO^3$	78,87	89,72	92,59
Sels à anions et cathions univalents (*suite*).			
$KMnO^4$	120,86	131,49	135,53
$NaPO^4H^2$	74,20	85,57	87,91
$NaAsO^4H^2$	71,86	83,55	85,90
$Ag(CAz)^2K$	(μ_{512} =)	120,54	(124,37)
$NaCHO^2$	93,33	104,28	106,73
$NaC^2H^3O^2$	78,24	91,10	93,01
	80,26	90,36	
Sels à cathions bivalents et anions monovalents			
1/ $MgCl^2$	107,58	126,71	(133,94)
1/2 $Mg(AzO^3)^2$	103,96	124,90	(131,81)
1/2 $BaCl^2$	115,97	135,11	(143,19)
	117,89	136,17	
1/2 $Ba(AzO^3)^2$	106,62	129,58	(135,64)
	104,92	130,85	
Sels à anions bivalents et cathions monovalents			
1/2 Na^2SO^4	101,41	123,95	130,43
	101,62	125,54	
1/2 Na^2SeO^4	99,39	119,59	126,28
1/2 Na^2CrO^4	128,84	149,56	158,07
1/2 Na^2MnO^4	99,82	120,12	126,50

La conductibilité moléculaire d'un électrolyte quelconque est égale à sa conductibilité limite (nombre constant) multipliée par une fraction plus petite que 1, qui exprime le rapport du nombre N' de molécules dissociées, aux molécules primitivement dissoutes N.

Deuxième corollaire. — Le facteur correctif U, à apporter à la pression osmotique, à la tension de vapeur, au point de congélation, dans le cas des électrolytes, donnée par l'expression $U = 1 + (\beta - 1)\alpha$, où β est le nombre d'ions résultant de la dissociation d'une molécule, peut s'écrire :

$$U = 1 + (\beta - 1)\frac{\mu_\nu}{\mu_\infty}$$

On peut donc déterminer U, soit par le rapport de la pression osmotique P_o à la pression calculée P_c; soit par le rapport de l'abaissement observé t_o à l'abaissement calculé t_c d'expériences *cryoscopiques*, soit par des mesures *ébullioscopiques* F_o et F_c données par l'expérience et le calcul: soit enfin par des mesures de conductibilité électrique :

$$U = \frac{P_o}{P_c} \qquad U = \frac{t_o}{t_c} \qquad U = \frac{F_o}{F_c} \qquad U = 1 + (\beta - 1)\frac{\mu_\nu}{\mu_\infty}$$

Van't Hoff (*Leçons de Chimie physique*, 1re partie, p. 119) a déterminé pour neuf électrolytes de genre différent (chlorure, sulfate, nitrate, cyanure) les valeurs de U de toutes les manières et a trouvé des résultats très concordants.

Il faut remarquer que la valeur de U ne change pas seulement avec la concentration, mais encore avec la température.

Digitized by Google

Conductibilité des électrolytes et vitesse des ions [1].

En étudiant les variations de concentration de l'électrolyte autour des électrodes, Hittdorf [2] a été amené à formuler la théorie suivante sur la vitesse des ions.

Théorie de Hittdorf. — Lorsqu'on électrolyse une dissolution de sulfate de potasse, on constate qu'après une durée quelconque de l'électrolyse, la liqueur s'est *également* appauvrie aux deux électrodes, c'est-à-dire que, si on divise l'appareil électrolytique en deux moitiés égales, par un diaphragme, et si l'on fait passer le courant jusqu'à ce qu'un équivalent de sulfate de potasse ait été électrolysé, on constate par l'analyse qu'il manque un *demi-équivalent* de sulfate de potasse à l'anode ainsi qu'à la cathode ; on trouve à la place *un équivalent d'acide sulfurique* autour de l'anode, et un *équivalent de potasse* autour de la cathode.

L'électrolyse du sulfate de potasse est dénommée *électrolyse normale*, c'est-à-dire une électrolyse pendant laquelle la concentration de l'électrolyte autour de la cathode reste la même que la concentration de l'électrolyte autour de l'anode.

Dans la plupart des sels, la concentration de l'électrolyte est différente à la cathode et à l'anode ; l'électrolyse alors est dite *anormale*. Par exemple, lorsqu'on électrolyse une solution de sulfate de cuivre SO^4Cu, on trouve que la solution s'appauvrit davantage au pôle négatif ; ainsi, pour un équivalent de SO^4Cu décomposé, on constate une perte de concentration $n = 0{,}66$ à la cathode, et de $(1-n) = 0{,}33$ à l'anode, le poids de l'équivalent du sel considéré étant pris pour unité.

D'une façon générale, on désigne par n la fraction d'équivalent perdue à la cathode, et par $(1-n)$ celle perdue à l'anode.

Les nombres n et $(1-n)$ ont été désignés par Hittdorf sous le nom de *facteurs de transport* (Ueberführungszähle), ils représentent, ainsi que nous allons le montrer, les *vitesses de transport des anions et des cathions.*

Revenons au sulfate de cuivre pour lequel $n = 0{,}66$ et $(1-n) = 0{,}33$, ce qui veut dire que la perte de la concentration est *deux fois plus grande autour de la cathode qu'autour de l'anode.*

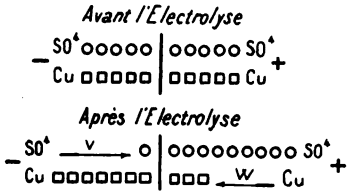


Fig. 3 et 4. — Schéma représentant l'électrolyse du sulfate de cuivre.

Représentons, fig. 3 et 4, les anions SO^4 par des cercles, les cathions Cu par des carrés.

Avant le passage du courant, la concentration est la même autour des électrodes ainsi que l'indique le trait vertical de la figure 3.

Lorsque le courant a traversé l'électrolyte pendant un temps quelconque, la perte de concentration du côté de la cathode étant deux fois plus forte que du côté de l'anode, cela se traduit par un déplacement vers l'anode de deux fois plus d'anions SO^4, qu'il n'y a eu de cathions Cu déplacés vers la cathode, pendant le même temps (fig. 4).

Les longueurs v et w qui mesurent les pertes de concentration à l'anode et à la cathode, représentent les chemins parcourus par les anions et par les cathions pendant le même temps, c'est-à-dire que v et w représentent les vitesses respectives des anions et des cathions.

On a la relation $\frac{v}{w} = \frac{n}{1-n}$

Suivant Hittdorf, ce rapport est indépendant de l'intensité du courant ; au contraire, les valeurs absolues des vitesses de transport des ions sont directement proportionnelles à cette intensité. Les vitesses varient généralement avec la température ainsi qu'avec la concentration de l'électrolyte [3].

Les électrolytes sujets à *hydrolyse* [4] ont des facteurs de transport très variables avec la dilution. Il en est de même pour les électrolytes dont un des radicaux, ou les deux radicaux, sont plurivalents, lorsque ces corps sont fortement dissociés.

1. D'après Hollard. *Théorie des ions et l'électrolyse*, 49.
2. Hittdorf. *Poggend. Ann.*, 89, 177 ; 97, 1 ; 103, 1 ; 106, 337 et 513
3. Hollard, 50-52, tableaux VII et VIII.
4. *R. G. C.*, 1901, 4, 411.

Digitized by Google

Voici quelques facteurs de transport (n) relatifs aux anions pour des solutions à 1/10e d'équivalent gramme d'électrolyte par litre.

Electrolytes	(n)	Electrolytes	(n)	Electrolytes	(n)
KCl	0,507	$NaAzO^3$	0,610	1/2 $CuSO^4$	0,640
NaCl	0,630	$AgAzO^3$	0,527	1/2 K^2CO^3	0,370
LiCl	0,700	1/2 $Ca(AzO^3)^2$	0,610	1/2 Na^2CO^3	0,480
$(AzH^4)Cl$	0,508	1/2 $Ba(AzO^3)^2$	0,620	1/2 Li^2CO^3	0,590
1/2 $BaCl^2$	0,610	$KClO^3$	0,460	1/4 $Na^4P^2O^7$	0,645
1/2 $CaCl^2$	0,680	$KC^2H^3O^2$	0,320	KOH	0,740
1/2 $MgCl^2$	0,680	$NaC^2H^3O^2$	0,440	NaOH	0,840
1/2 $CdCl^2$	0,725	$AgC^2H^3O^2$	0,373	HCl	0,210
1/2 CdI^2	0,680	1/1 Li^2SO^4	0,600	1/2 H^2SO^4	0,210
$KAzO^3$	0,500				

Lois de Kohlrausch. — Kohlrausch[1] a établi un rapport simple entre les facteurs de transport et les conductibilités moléculaires.

Considérons un électrolyte compris entre deux électrodes parallèles.

Soient v la vitesse de transport des anions, et w celle des cathions; considérons un plan quelconque coupant en deux l'électrolyte et parallèle aux électrodes; le nombre de coulombs (ampères seconde) qui traversent ce plan pendant une seconde, est $96.435 \times N$ [N étant le nombre d'ions-grammes qui traversent ce plan pendant une seconde]; d'après la loi de Faraday, chaque ion-gramme possède une charge de 96.435 coulombs.

Or, N est proportionnel au degré α de dissociation de l'électrolyte et à la vitesse v ou w de transport des ions, suivant que l'on considère les anions ou les cathions. On a donc : pour les anions $N_a = K\alpha v$; et pour les cathions $N_c = K\alpha w$, K étant un facteur constant.

Le nombre des anions et des cathions qui traversent le plan, pendant le temps dt est respectivement : $K\alpha v dt$; $K\alpha w dt$; et les quantités d'électricité correspondantes sont : $96.435\ K\alpha v dt$ et $96.435\ K\alpha w dt$.

L'intensité du courant I s'obtient, en divisant la somme dQ, de ces deux quantités d'électricité par le temps dt : $I = \frac{dQ}{dt} = K\alpha \times 96.435\,[v + w]$, ou en posant $96.435 \times K =$ Constante : (1) $I = K\alpha[v + w]$.

Soit ε, la tension exclusivement employée au transport des ions, et ne se rapportant par suite qu'au travail calorifique résultant de ce transport.

On peut écrire $\varepsilon = IH = I \times \frac{1}{\mu} = K\alpha[v + w] \times \frac{1}{\mu}$; H étant la résistance moléculaire et μ la conductibilité moléculaire de l'électrolyte, d'où : (2) $\mu = \frac{K}{\varepsilon}\alpha[v + w]$.

La relation (2) est la traduction de la loi de Kohlrausch; elle exprime que la *conductibilité moléculaire se compose de deux valeurs additives se rapportant l'une à l'anion, l'autre au cathion.*

Pour les dilutions assez grandes $\alpha = 1$ et cette relation devient : (3) $\mu_\infty = \frac{K}{\varepsilon}[v + w]$.

L'indépendance des conductibilités des deux ions prouve, ainsi que l'a fait remarquer Ostwald l'indépendance des ions eux-mêmes, et apporte un puissant argument à la théorie d'Arrhénius.

Disons toutefois que la loi de Kohlrausch ne s'applique pas aux électrolytes susceptibles d'hydrolyse, ni à ceux dont un des radicaux ou les deux radicaux sont plurivalents et trop fortement dissociés.

Les concentrations trop fortes peuvent aussi ne pas satisfaire à cette loi; on admet dans ce cas que le frottement subi par les ions exerce une influence sensible.

(*A suivre.*)

1. Kohlrausch. *Pogg. Ann., Theorie elektrolytischer Vorgaenge.*

Digitized by Google

BIBLIOGRAPHIE

CHIMIE ET PHYSIQUE THÉORIQUES

Action réductrice de l'aluminium sur les chromates métalliques (thèse); par Léon MARTIN, docteur en pharmacie. In-8, 68 p. Lyon, impr. et libr. Storck et Cie. (1902.)

A travers la matière et l'énergie par le Dr F.-E. BLAISE, ancien interne des Asiles d'Aliénés de la Seine, lauréat de la Faculté de Médecine de Paris, membre correspondant de la Société Médico-Psychologique de Paris, etc. Paris, librairie Ch. Delagrave, 15, rue Soufflot. Un volume grand in-8°, 68 photogravures dans le texte. Prix, broché : 12 fr. (1902.)

Le mouvement, manifestation de l'énergie, se trouve à l'origine des propriétés et de tous les états d'être de la matière homogène en son principe.

La matière et l'énergie reconnaissent un élément premier, la particule de priméther, dont toutes les propriétés et dimensions : masse, énergie, équivalents, etc., étant prises pour unités, toutes les lois connues deviendraient réductibles à la loi de la conservation de la matière et de l'énergie, expression elle-même de la formule fondamentale de la mécanique. L'existence de cet élément fournit le moyen d'interpréter les phénomènes lumineux et électriques, et montre que les lois qui président à l'induction électrique autant qu'à la rotation des machines magnéto et dynamo-électriques sont mécaniques.

Il n'y aurait donc en l'univers, qui puisse nous être directement accessible, que la matière et l'énergie dont les rapports seraient régis par les lois de la mécanique ; et l'application simple et facile de ces lois à tout ce qui existe (phénomènes biologiques, thérapeutiques, moraux, sociaux, etc.), et même à nos raisonnements et à nos pensées, le démontrerait encore.

Pour terminer enfin, l'auteur établit une réfutation du Darwinisme, puis un intéressant parallèle entre les vérités scientifiques et religieuses qui, bien qu'elles ne puissent être identifiées avec ce nouveau système philosophique, apparaissent en parfait accord — *x*.

Cours de mécanique, à l'usage des candidats à l'Ecole centrale des Arts et Manufactures; P. APPELL, membre de l'Institut, professeur à l'Ecole centrale. In-8, 275 p. avec fig. Paris, impr. et libr. Gauthier-Villars. 1902. 7 fr. 50. (3 février.)

CHIMIE ET PHYSIQUE INDUSTRIELLES

Conservation des bois. Séchage rapide, imputrescibilité et ininflammabilité des bois ; Paul DUMESNY, ingénieur chimiste. In-16, 35 p. avec fig. Laval, impr. Barnéoud et Cie; Paris, libr. Tignol. (1902.)
Bibliothèque des actualités industrielles, n° 81.

Fabrication de l'acide sulfurique. Procédés de contact ; Eugène PETITGOUT, ingénieur chimiste. In-16, 32 p. avec 10 fig. Laval, impr. Barnéoud et Cie; Paris, libr. Tignol. (1902.)
Bibliothèque des actualités industrielles, n° 54.

Chimie; Emile JAVET, professeur de Chimie industrielle à la Bourse de travail de Paris. A l'usage des chimistes, ingénieurs, industriels, professeurs, pharmaciens, directeurs et contremaîtres d'usines, 24e édition, complètement remaniée. Petit in-16, XIX-350-LXIV p. avec fig. Tours, impr. Deslis frères ; Paris, libr. Ve Dunod. 2 fr. 50. (1902.)
Agenda Dunod (1902).

Mines et métallurgie; David LEVAT, ingénieur civil des mines. A l'usage des ingénieurs, contrôleurs des mines, maîtres mineurs, maîtres de forges, directeurs, contremaîtres d'usines métallurgiques, etc. 24e édition, complètement remaniée. Petit in-16, X-276-LXIV p. avec fig. Tours, impr. Deslis frères ; Paris, libr. Ve Dunod. 2 fr. 50. (1902.)
Agenda Dunod (1902).

Électricité; J.-A. MONTPELLIER, rédacteur en chef de l'Electricien. A l'usage des électriciens, ingénieurs, industriels, chefs d'ateliers, mécaniciens et contremaîtres. 24e édition, complètement remaniée. Petit in-16, XII-228-LXIV p. avec fig. Tours, impr. Deslis frères ; Paris, libr. Ve Dunod. 2 fr. 50. (1902.)
Agenda Dunod (1902).

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF.

Digitized by Google

L'Ecole de Physique et Chimie industrielles
DE LA VILLE DE PARIS

PAR A. GRANGER

Docteur ès sciences
Chargé de conférences de Technologie à l'Ecole municipale de Physique et Chimie.

L'Ecole municipale de Physique et Chimie est une école relativement jeune, elle aura vingt ans le 30 août prochain. C'est à cette date, en effet, que le Préfet de la Seine a signé, en 1882, la nomination du Conseil d'administration et de perfectionnement, du directeur et des professeurs.

Fig. 1. — Paul SCHUTZENBERGER.

En 1878, M. Charles LAUTH, alors rapporteur de la classe 47 du jury international de l'Exposition universelle, signala au Ministre du Commerce les craintes formulées par les industriels français en ce qui concernait les arts chimiques, et lui exposa les causes qui nous plaçaient dans un état d'infériorité vis-à-vis des nations rivales. Notre enseignement de la chimie, tel qu'il était compris jusqu'à ce jour, n'était pas ce qu'il fallait pour former des chimistes industriels et c'était justement à ce manque de chimistes qu'il fallait attribuer le peu de développement de certaines de nos industries chimiques. Le système adopté était mauvais pour élever et pousser les jeunes gens dans cette voie nouvelle ; aucun établissement n'était compris dans l'esprit désirable pour mener à bonne fin une semblable préparation; comme il n'y avait pas la possibilité d'apporter des modifications dans ce qui

Digitized by Google

existait, le rapporteur demandait, dans la lettre qu'il adressait au Ministre du Commerce, de créer une École nationale de Chimie.

En réalité, c'est à l'initiative de M. Lauth qu'est due la création de l'Ecole actuelle. Il avait indiqué dans sa demande un plan d'études dont les grandes lignes ont été suivies plus tard. Le programme primitif comportait trois années d'études avec un enseignement théorique et pratique.

Le Ministère ne put donner suite à ce projet quoiqu'il reconnût son réel intérêt. En 1880, le Conseil municipal de Paris est saisi de la question, seulement on propose d'adjoindre à l'étude de la Chimie celle de la Physique.

Ce n'est, comme nous venons de le dire, qu'en 1882 que le Préfet, adoptant les conclusions du rapport que M. Germer-Baillière, président de la Commission d'études, avait déposé, créa définitivement l'Ecole.

M. Lauth, qui avait personnellement puissamment contribué au succès de l'œuvre, se trouvait très absorbé par la direction de la Manufacture nationale de Sèvres dont il était alors administrateur. A l'unanimité le choix du Conseil d'administration se porta sur Schutzenberger ; c'est à lui qu'incomba la lourde tâche de déterminer les programmes, d'arrêter les plans des laboratoires, en un mot d'organiser l'Ecole. Il s'en acquitta avec le zèle et la conscience qui caractérisèrent toute sa vie, l'Ecole lui est redevable de son succès.

La situation de l'Ecole se trouva, en somme, assez singulière, dès le début. Entretenue par la Municipalité de Paris, elle n'avait pas le caractère plus général et national que l'on avait désiré au début de l'étude de la question. D'un autre côté, il était tout naturel que la Ville de Paris, faisant des frais considérables pour cet établissement, se réservât d'en tirer profit pour ses administrés qui, en réalité, en supportaient les frais. Au début, on admit au concours tous les candidats de nationalité française, sans se préoccuper de la région de la France dont ils étaient originaires. Plus tard, l'Ecole n'ouvrit plus ses portes qu'aux enfants de Paris et du département de la Seine.

Après avoir laissé à l'Ecole une certaine autonomie, on jugea bon, au bout de neuf années, de chercher à la faire rentrer dans les cadres officiels des services de l'enseignement primaire de la Ville de Paris. Il n'y avait aucune raison bien sérieuse pour cela ; au contraire, l'enseignement donné à l'Ecole n'avait aucun point commun avec celui que donnent les écoles primaires supérieures. Malgré cela, un arrêté ministériel, après délibération du Conseil municipal, l'assimila aux écoles professionnelles en 1891. Cette transformation amena des changements intérieurs, entre autres l'exclusion des professeurs du Conseil d'administration ; ce dernier Conseil devint, du reste, un Conseil de surveillance et de perfectionnement [1].

Après être resté, pendant plusieurs années, rattachée au Ministère de l'Instruction publique, l'Ecole s'est vue reliée au Ministère qui aurait dû la soutenir, dès le début, au Ministère du Commerce et de l'Industrie. A la suite d'une réclamation de M. Delombre, Ministre du Commerce, demandant la direction des Ecoles professionnelles, le Ministère obtint satisfaction par un vote de la Chambre, et l'Ecole de Physique et de Chimie rentra sous la dépendance du Ministère du Commerce (1900) rattachée à l'enseignement technique.

I.

L'Ecole a pour but de former des Chimistes et des Physiciens pour l'industrie. Les lecteurs de la *Revue* étant principalement des chimistes, nous restreindrons plus particulièrement notre étude à ce qui intéresse l'industrie chimique.

L'admission à l'Ecole n'a lieu qu'à la suite d'un concours. Chaque promotion comprend 30 élèves. L'enseignement est gratuit et les élèves dont les familles sont peu aisées reçoivent une subvention pour leur permettre de supporter les frais de leur éducation scientifique. Quand l'Ecole sera installée dans d'autres locaux que ceux qu'elle possède actuellement, elle pourra peut-être accueillir un certain nombre d'élèves venant de la province, quitte à ce que les départements, d'où seront originaires ces jeunes gens, remboursent à la Ville de Paris une somme convenable pour l'indemniser de tous frais.

Actuellement, du reste, les jeunes gens provenant du département de la Seine ne peuvent entrer à l'Ecole que si la commune de leur domicile légal s'engage à payer annuellement, pendant les trois années qu'ils passeront à l'Ecole, une somme de 200 francs.

Les concurrents doivent avoir seize ans au moins et dix-neuf ans au plus [2]; ils ont à

1. Cet exil des professeurs du Conseil d'une école n'a pas eu lieu, du reste, que là ; on a agi de même quand on a formé les Conseils d'un certain nombre d'Ecoles.

2. En outre on reçoit deux ou trois élèves libres, c'est-à-dire ayant dépassé la limite d'âge supérieure.

Digitized by Google

subir des épreuves écrites et orales. Les épreuves écrites portent sur la langue française, les mathématiques (arithmétique, algèbre et géométrie), la physique et la chimie. Les épreuves orales comprennent des interrogations sur les mathématiques, la physique et la chimie. On a ajouté, depuis 1900, deux nouvelles épreuves portant sur le dessin géométrique et une langue étrangère (allemand ou anglais).

L'enseignement scientifique, pour porter ses fruits, ne peut pas être restreint sous le prétexte que ceux auxquels il s'adresse devront s'occuper de questions pratiques. Il faut, au contraire, une base bien établie avant de chercher à se spécialiser, et celui auquel il manque certaines connaissances fondamentales s'en ressent toute sa vie. On a décidé alors, avec juste raison, d'enseigner à la fois aux élèves la physique et la chimie, en leur donnant, comme auxiliaire, des notions suffisamment étendues de mathématiques : algèbre supérieure, calcul intégral et différentiel, mécanique pure et appliquée. On ne peut con-

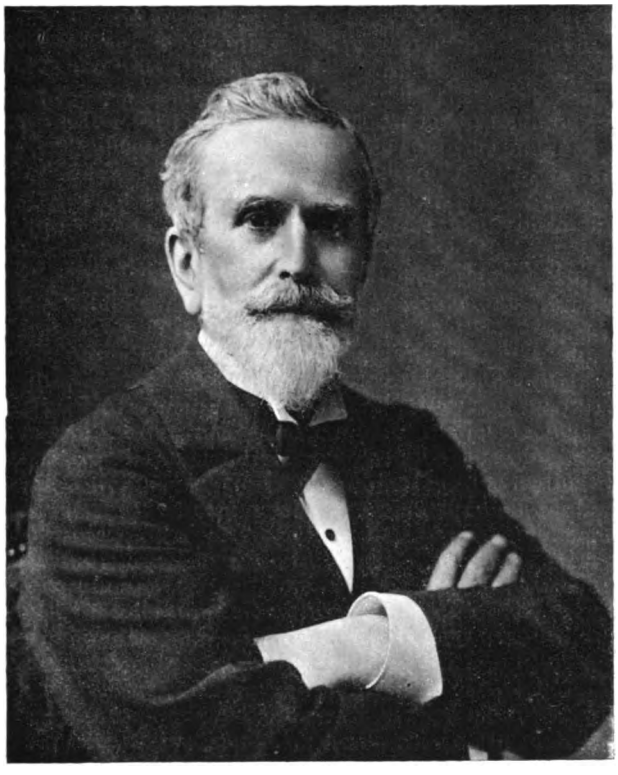


Fig. 2. — M. Charles LAUTH
Directeur de l'Ecole de Physique et Chimie industrielles de la ville de Paris

cevoir un directeur d'usines dont toute la science serait bornée à sa fabrication; il faut que les appareils employés pour le chauffage, pour la production de la force motrice soient connus de lui. Pendant la moitié de la durée des études, c'est-à-dire pendant les dix-huit premiers mois, les élèves d'une même promotion suivent ensemble les mêmes cours et exercices pratiques. Ce n'est qu'après ce moment, alors que leurs aptitudes se sont manifestées, qu'ils indiquent leurs préférences pour la physique ou la chimie. Jusqu'à la fin des études, ils suivent encore les mêmes cours (à part quelques compléments de physique générale qui sont réservés aux physiciens), mais ils se divisent pour les travaux pratiques, les uns travaillant exclusivement aux laboratoires de physique, les autres aux laboratoires de chimie. C'est un très sérieux appoint pour les élèves que de sortir de l'Ecole avec cette double éducation physique et chimique dont ils peuvent tirer parti dans l'industrie. Si le manque de connaissance de la chimie est à déplorer chez les physiciens, l'absence de notions sérieuses de physique est encore plus à regretter chez les chimistes[1], aussi doit-on

1. On peut prévoir que la possibilité laissée aux élèves des Facultés d'être licenciés ès sciences avec des certificats de chimie seule ou de minéralogie, leur sera nuisible, car elle leur créera un titre répondant à une culture incomplète.

Digitized by Google

louer sans réserve cette prévoyance, dès la création de l'Ecole, de chercher à éviter des lacunes chez les jeunes gens qui se destinent à l'industrie.

L'enseignement comprend :

La physique générale, la chimie minérale et organique, l'analyse chimique et les mathématiques considérées comme auxiliaires de la physique et de la chimie. Des conférences technologiques complètent cet ensemble de cours, auquel il faut ajouter encore des conférences de minéralogie.

Voici comment sont distribués les cours :

Première année.

Physique. — Généralités, physique moléculaire, calorimétrie, hygrométrie, conductibilité. Energies de diverses natures, électricité statique. Optique géométrique et instruments d'optique.

Chimie. — Généralités, propriétés chimiques des molécules, relations de la mécanique et de la chimie, thermochimie, photochimie, électrochimie. Métalloïdes et métaux, leurs principaux composés.

Analyse qualitative, chalumeau, voie humide. Réactions des sels, bases et acides. Séparations. Marche générale des analyses.

Mathématiques. — Complément d'algèbre et de géométrie, étude des fonctions, notions de calcul intégral, mécanique.

Deuxième année.

Physique. — Thermodynamique et applications industrielles de la chaleur.

Magnétisme et électricité dynamique, cristallographie.

Chimie. — Chimie organique (série grasse), analyse quantitative, analyses industrielles.

Mathématiques. — Calcul différentiel et intégral. Compléments de mathématiques (pour les physiciens seulement).

Troisième année.

Physique. — Acoustique, optique physique. Questions complémentaires d'électricité et élasticité. Electricité industrielle (générateurs, transformateurs, canalisation, distribution, applications mécaniques et thermiques, télégraphie et téléphonie).

Chimie. — Série cyclique.

Mécanique appliquée.

Cet enseignement a lieu suivant l'importance des cours, soit pendant un semestre, soit pendant deux semestres, à raison de une ou deux leçons par semaine.

La minéralogie et la technologie font l'objet de conférences. M. Lauth a trouvé, avec juste raison, que le système ordinairement employé pour l'enseignement de la chimie industrielle était absolument défectueux. Il est impossible, en effet de trouver un homme connaissant à fond toutes les industries. Le cours de technologie a alors été sectionné et chaque section a été confiée à un spécialiste. De cette manière, les élèves reçoivent des notions solides de ce qui se fait réellement dans l'industrie et peuvent être tenus au courant des progrès qui sont apportés.

Certaines de ces conférences ont lieu devant deux promotions, chacune n'est faite alors que tous les deux ans. Les élèves les suivent donc, soit en seconde, soit en troisième année. Avec cette organisation, il a été possible de traiter deux fois plus de sujets qu'avec un cours annuel.

Les conférences portent sur les sujets suivants :

Comptabilité industrielle ;
Combustibles solides, liquides, gazeux. Corps gras, tannerie, vernis, caoutchouc ;
Droit industriel ;
Economie industrielle ;
Electrochimie ;
Hygiène et soins à donner aux blessés dans les usines ;
Grande industrie chimique ;
Industries des fermentations ;
Matières amylacées, sucres, papier ;
Matières colorantes ;

Digitized by Google

Minéralogie;
Métallurgie;
Mécanique appliquée;
Produits pharmaceutiques organiques et parfums;
Teinture et impression, blanchiment;
Verrerie, ciment, céramique.

Les élèves entrent à l'école à 8 h. 1/4 du matin, ils y restent jusqu'à 6 heures. D'une manière générale, les cours et les conférences ont lieu de 8 h. 1/2 à 10 h. et de 4 h. 1/2 à 6h.

Les travaux pratiques viennent compléter l'enseignement théorique. Ils ont lieu ordinairement de 10 à 11 h. 1/2 et de 12 h. 3/4 à 4 h. 1/4. Dans le cas où il n'y a pas de cours ou de conférences à la fin du jour, les travaux pratiques durent jusqu'à 6 heures.

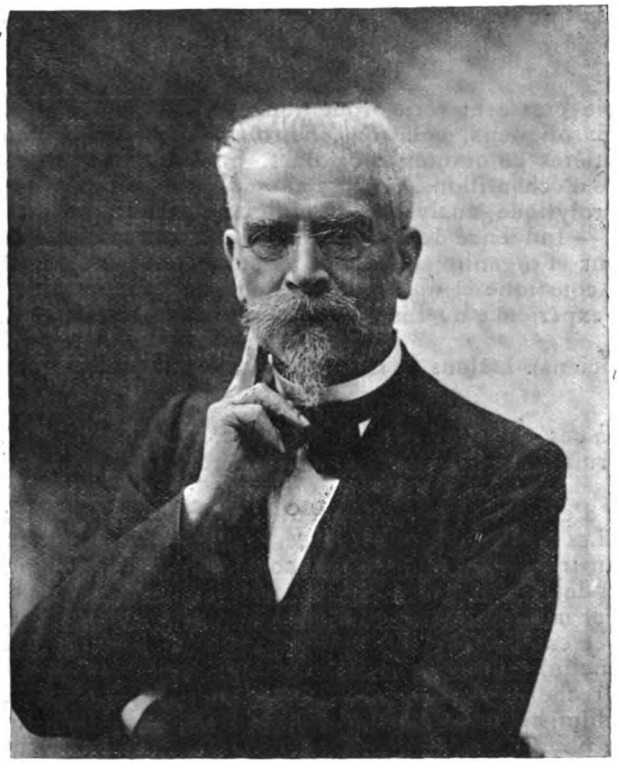


Fig. 3. — Charles-Marie Gariel
Directeur intérimaire de l'Ecole de Physique et Chimie industrielles de la ville de Paris.

Les travaux pratiques embrassent :
La chimie;
L'électrochimie;
La minéralogie;
La physique;
Le dessin industriel;
Le travail du verre, du bois et des métaux.

Le temps consacré aux travaux pratiques est de :

28	heures	par semaine	en 1re	année.
31	—	—	2e	—
35	—	—	3e	—

Première année.

Chimie. — Opérations générales concernant le montage des appareils. Préparation des métalloïdes et de leurs composés les plus importants. Analyse au chalumeau, réactions des bases, séparations, dosages volumétriques.

Digitized by Google

Physique. — Thermométrie, densités, cryoscopie, capillarité, hygrométrie. Photométrie, goniomètres, réfraction, dispersion, instruments d'optique. Photographie.
Dessin.

DEUXIÈME ANNÉE.

Chimie. — Métaux et leurs principaux composés, méthodes générales de la chimie organique, série grasse, fonctions, dosage et séparation des bases et acides, combustions.

Physique. — Etude des appareils de précision (thermométrie, calorimétrie, balances), liquéfaction des gaz, moteurs à eau et à gaz, mesure des températures, fours électriques, densités des gaz, mesure des pressions (pour les physiciens).

Mécanique applicable aux appareils de mesure, magnétisme, mesure des résistances, des intensités de courant, des quantités d'électricité, des forces électromotrices, des capacités, des puissances et de l'énergie électrique, magnétomètres, thermo-électricité, piles.
Dessin.

TROISIÈME ANNÉE.

Chimie. — Série grasse et série aromatique, analyse immédiate, étude de produits industriels (acides pyroligneux, goudrons, pétroles, corps gras, gommes, résines, caoutchouc, tanins), matières colorantes, alcaloïdes, produits pharmaceutiques, préparation d'un certain nombre d'échantillons, espèces chimiques ou produits manufacturés. Analyse volumétrique, électrolytique, analyse de produits industriels.

Electrochimie. — Influence de la densité du courant sur les réactions. Préparation de produits minéraux et organiques, de métaux et alliages par électrolyse.

Physique. — Acoustique et optique. Vitesse du son, mesure du nombre de vibrations d'un corps sonore, expérience de Lissajous, interférences, diffraction, double réfraction, polarisation.

(Pour les physiciens). Etalons de mesure, méthodes de mesure, mesures industrielles.
Dessin.

Il faut ajouter à ces exercices principaux, la fréquentation de l'atelier où les élèves apprennent à construire un appareil. Ce genre d'exercices n'est pas à dédaigner et rend de réels services.

Après trois ans d'études, les élèves sortent de l'Ecole ayant reçu une éducation générale très complète. Les usines qu'ils ont visitées dans leur voyage d'études, leur ont donné un aperçu de l'industrie et complètent les conférences technologiques. (Ce voyage est l'objet d'un rapport de leur part.) Enfin, avant de quitter l'Ecole, ils ont dû faire un projet c'est-à-dire effectuer un travail spécial portant à la fois sur des questions théoriques et pratiques. Ce projet est un travail de laboratoire, choisi de manière à obliger l'élève à faire œuvre personnelle, à apprendre à se tirer d'une difficulté. Ce travail comprend pour les physiciens, des recherches à effectuer aux laboratoires en même temps qu'un séjour à l'atelier. Pour les chimistes, il exige des préparations et des analyses.

Un diplôme de physicien ou de chimiste est accordé aux élèves qui ont une moyenne supérieure à 15 ; un certificat est attribué aux élèves sortant avec une moyenne moins élevée, mais satisfaisante.

Les jeunes gens sont dans d'excellentes conditions à leur sortie de l'Ecole. Il se présente pourtant une difficulté sérieuse au point de vue industriel. Les manufacturiers ont intérêt à recourir à des spécialistes. A côté de l'instruction générale indispensable, il y aurait lieu de chercher à donner aux élèves des connaissances plus approfondies sur les questions, qui semblent les intéresser plus spécialement. Mais, dans les écoles donnant un enseignement général, il y a lieu de craindre que l'introduction de matières d'importance secondaire ne vienne faire tort aux connaissances qui doivent jouer le rôle prépondérant. Il faut donc, pour former des spécialistes, qu'après avoir suivi les cours professés pendant les trois années d'études, les élèves soient à même de pouvoir étudier plus parfaitement une industrie déterminée, au point de vue physique ou chimique, car on ne peut réaliser dans une école l'ensemble de conditions qui se trouve dans une usine.

Dans ce but, on a décidé la création d'une quatrième année, pendant laquelle les idées, entrées dans le cerveau, pourront mûrir. M. LAUTH avait fait observer plusieurs fois que certainement le perfectionnement dans une branche spéciale serait très appréciable pour les élèves et les industriels ; les premiers devant être d'autant plus favorablement accueillis des seconds, qu'ils seraient plus à même de comprendre rapidement les méthodes de travail de l'usine où ils se trouveraient appelés. Ces idées furent développées par MM. SCHUTZENBERGER, LAUTH, GARIEL et LEVRAUD, dans un rapport présenté en 1893, et le Conseil municipal décida la création d'un laboratoire de quatrième année.

Jusqu'ici, peu d'élèves ont profité de la faculté de faire une quatrième année d'études.

Digitized by Google

Il est assez facile, je crois, de se rendre compte de cet état de choses. A côté de questions matérielles qui viennent obliger quelques jeunes gens à rendre aussi courte que possible leur période d'instruction[1], se place le désir d'indépendance qui prend beaucoup d'élèves à la fin de leurs études ; il faut ajouter aussi que les jeunes gens qui ont fréquenté les écoles ne sont pas tous aptes à entreprendre un travail personnel. J'ai eu personnellement l'occasion de constater que si, dans les laboratoires, on rencontre des sujets disposés à travailler avec assiduité quand on leur donne une direction constante, on trouve, au contraire, peu de travailleurs doués de l'initiative voulue pour exécuter des recherches une fois le sujet donné. Il y a donc des chances nombreuses pour que cette année supplémentaire ne soit fréquentée que par quelques élèves, mais dont le nombre augmentera certainement quand ces jeunes gens comprendront l'utilité de la spécialisation[2].

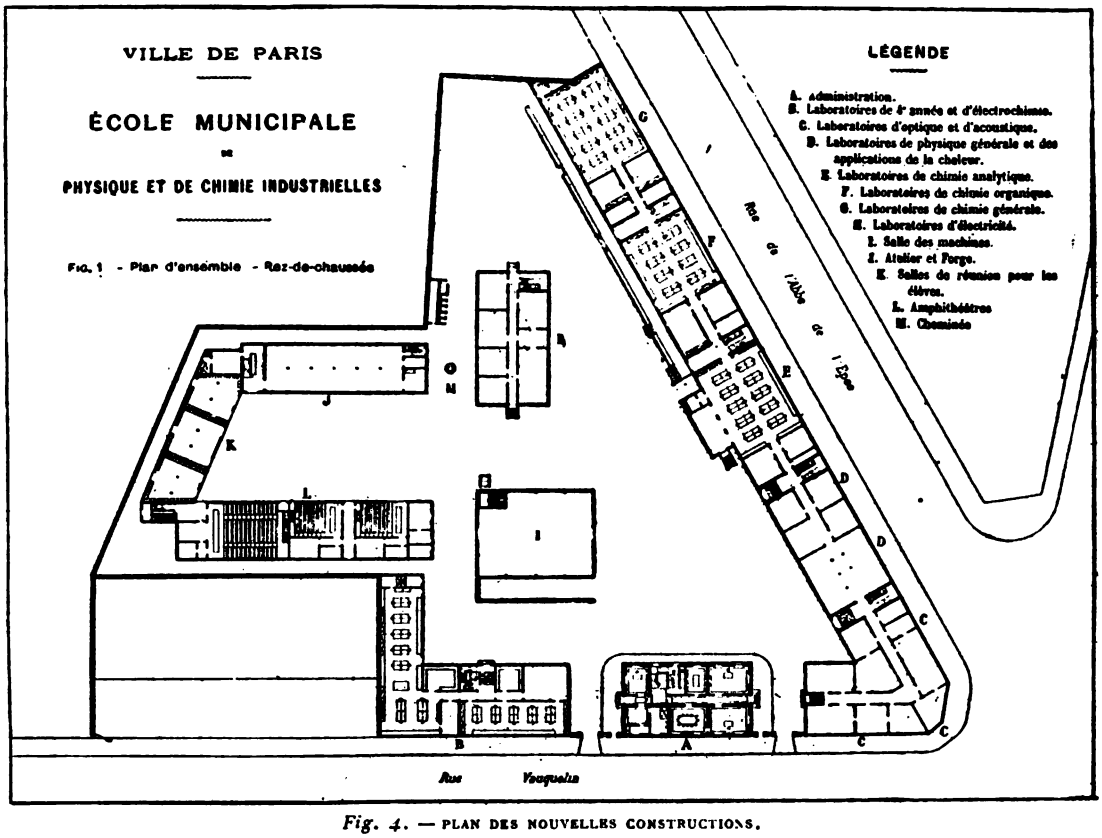


Fig. 4. — PLAN DES NOUVELLES CONSTRUCTIONS.

Cet aperçu rapide nous a semblé suffisant pour donner une idée de l'enseignement de l'Ecole de Physique et Chimie industrielles de la ville de Paris.

II.

Actuellement, l'Ecole occupe encore les anciens bâtiments du Collège Rollin. En 1876, ces constructions, considérées comme trop anciennes et peu solides, avaient été évacuées. Ce fut dans une partie de ces bâtiments que l'Ecole fut installée ; petit à petit, elle prit possession de la cour que l'on avait concédée à la Faculté de Médecine et au Musée pédagogique. Un bâtiment à trois étages, construit en 1885, permit d'installer les services plus à l'aise. C'est avec cette disposition précaire, que l'Ecole a fonctionné jusqu'à ce jour ; avec des bâtiments étayés dans certaines parties et des locaux éparpillés.

Une reconstruction totale de l'Ecole a été décidée heureusement, et maintenant, les

1. Des indemnités mensuelles peuvent être accordées et attribuées à ceux dont la fortune est insuffisante.

2. La direction, dans des recherches de ce genre, présente la même difficulté que l'enseignement de la technologie, aussi ne peut-on suivre pas à pas les élèves.

Digitized by Google

travaux sont menés avec rapidité. On espère, dans un avenir peu éloigné, pouvoir inaugurer les nouveaux bâtiments.

Voici, en même temps que les plans, comment sera disposée la future Ecole[1].

La nouvelle Ecole occupera un terrain d'environ dix mille mètres carrés, limité au nord par la rue de l'Abbé-de-l'Epée prolongée, et à l'est par la rue Vauquelin; les deux autres côtés aboutissant à des propriétés particulières.

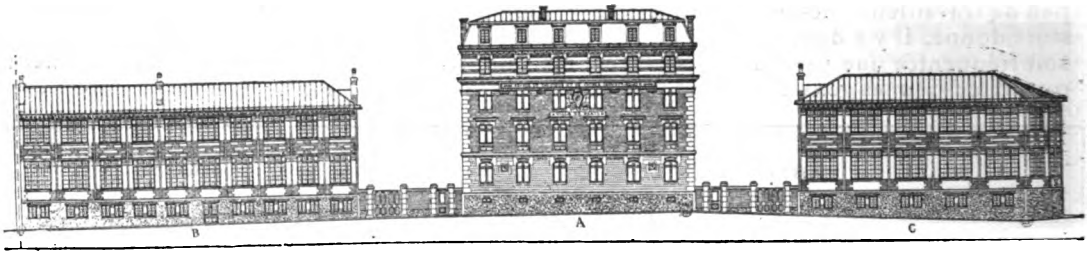


Fig. 5. — FAÇADE SUR LA RUE VAUQUELIN
A administration — B laboratoires de quatrième année et d'électrochimie — C laboratoires d'optique et d'acoustique.

Les constructions s'élèveront sur les deux rues et sur une partie des terrains de fond, en laissant entre elles des espaces libres destinés à des cours; dans la cour principale, perpendiculairement à la rue Vauquelin, seront construits deux autres corps de bâtiment. L'ensemble des constructions couvrira environ 4.300 mètres carrés.

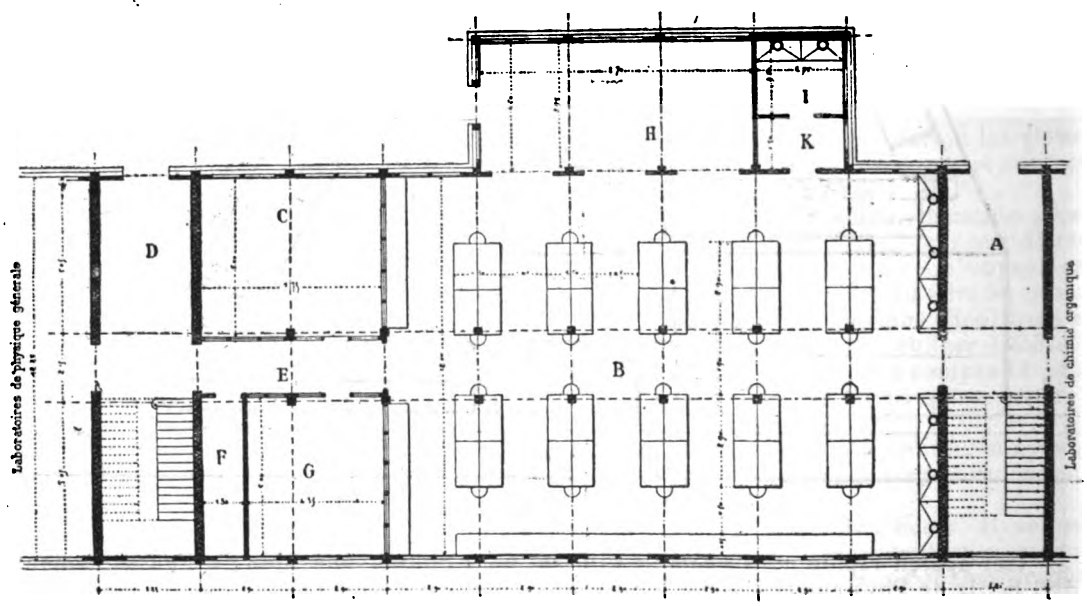


Fig. 6. — PLAN D'UN LABORATOIRE DE CHIMIE (rez-de-chaussée)
A vestibule d'entrée — B laboratoire pour 40 élèves — C salle des balances — D vestibule d'entrée — E dégagement — F verrerie — G cabinet du préparateur — H salle des travaux en grand — I salle pour l'hydrogène sulfuré — K tambour.

Le plan a été conçu de manière à permettre l'extension des différents services, si le besoin s'en faisait sentir. Les bâtiments sont construits économiquement en les disposant de telle sorte que l'on puisse apporter les modifications nécessitées, sans entraîner des changements trop coûteux.

L'entrée sera sur la rue Vauquelin.

Là, s'élèvent trois corps de bâtiments, séparés les uns des autres par des cours, qui sont closes sur la rue Vauquelin.

Le centre est occupé par le pavillon de l'administration. Il comprend un sous-sol, un rez-de-chaussée et quatre étages.

A gauche du pavillon de l'administration, se trouvent les services de la quatrième

1. Nous empruntons ces renseignements à l'intéressant rapport publié par M. LAUTH, en 1900.

Digitized by Google

année et le laboratoire d'électrochimie qui est complété par une annexe à angle droit sur la cour. La façade de ce bâtiment, sur la rue Vauquelin, a une longueur de 32 mètres.

A droite du pavillon de l'administration, symétriquement au laboratoire d'électrochimie, s'élève un bâtiment d'angle ayant 21m.,50 sur la rue Vauquelin, avec un retour de 21 mètres sur la rue de l'Abbé-de-l'Epée. Il est destiné aux services de l'acoustique, de l'optique et de la photographie.

Ces deux bâtiments comprennent un sous-sol, un rez-de-chaussée et un premier étage.

Sur la rue de l'Abbé-de-l'Epée, attenant aux services de l'optique, s'élève un grand bâtiment d'environ 100 mètres de longueur et comprenant aussi un sous-sol, un rez-de-chaussée et un premier étage. Au centre, on a disposé un pavillon avec un étage en plus. Ce pavillon central est destiné aux services de l'analyse chimique.

A côté du service de la chimie analytique et attenant à ceux de l'optique se trouvent les laboratoires de la physique générale et des applications de la chaleur.

A la suite du pavillon central sont les services de la chimie organique et de la chimie générale.

Sur les terrains du fond, trois bâtiments forment les trois côtés d'un quadrilatère Le bâtiment de façade comprend deux amphithéâtres pour 40 élèves et un grand amphithéâtre pour 120 élèves, des salles d'interrogations. Le second bâtiment est réservé aux réunions des élèves, à la cantine, au réfectoire et à la salle de dessin. Enfin, le troisième bâtiment comprend les ateliers, les salles pour les modèles et des logements de service.

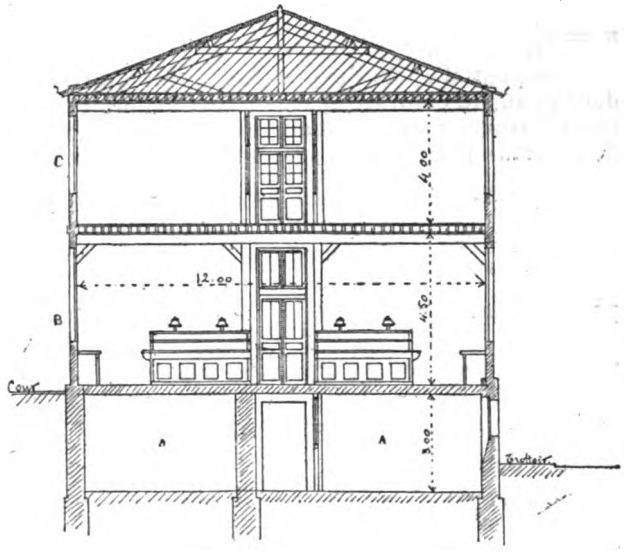


Fig. 7. — COUPE D'UN LABORATOIRE DE CHIMIE
A sous-sols (laboratoire, magasins et caves) — B laboratoire des élèves — C laboratoire du professeur, bibliothèque, salle des collections.

Les machines pour la force motrice, le chauffage, le service de l'électricité, sont placées dans une salle vitrée, avec sous-sol, au milieu de la grande cour. Un bâtiment, à la suite de la salle des machines, est destiné aux services de l'électricité.

Cette installation nouvelle, si bien prévue, sera la compensation des incommodités subies depuis la création de l'Ecole par suite du local affecté, et c'est avec un véritable soulagement que le personnel enseignant prendra possession du nouveau local, dès qu'il sera terminé.

Il est à présumer qu'avec la nouvelle installation, des améliorations pourront être apportées et que l'enseignement de l'Ecole, déjà si remarquablement compris, pourra recevoir les transformations nécessitées pour le succès des élèves. Jusqu'ici, du reste, les directeurs de l'Ecole n'ont pas cessé de se préoccuper de mettre les jeunes physiciens et chimistes dans les meilleures conditions pour entrer dans l'industrie, avec les ressources que leur amènera la nouvelle Ecole, leur tâche ne pourra être que facilitée.

Théories modernes de l'Electrochimie[1]

PAR ADOLPHE MINET

PREMIER COROLLAIRE. — En divisant, membre à membre, les deux égalités (2) et (3), on retrouve la relation (4) $\alpha = \frac{\mu_v}{\mu_\infty}$, établie déjà par la loi d'OSTWALD.

1. Pour les premières parties de cette étude, voyez *R. G. C.*, 1901, 4, 309 et 397; 1902, 5, 104.

Digitized by Google

Deuxième Corollaire. — Si dans la formule $\alpha = \frac{\mu_\nu}{\mu_\infty}$, on remplace μ_∞ par sa valeur donnée par l'expression (2), et si l'on exprime μ_ν, en fonction de la conductibilité spécifique γ et du nombre n, de molécules contenues dans l'unité de volume :

$$\mu_\nu = \frac{\gamma}{n}; \text{ on a alors (5) } \alpha = \frac{\varepsilon}{K} \frac{\gamma}{n(\nu + w)}$$

Pour les solutions très diluées, $\alpha = 1$, et l'on a comme expression de n ; (b) $n = \frac{\varepsilon}{K} \frac{\gamma}{(\nu + w)}$.

On peut, d'après l'expression (6) mesurer la solubilité des sels difficilement solubles dans l'eau, le chlorure d'argent par exemple, qu'on peut considérer comme complètement dissociés; à condition que ces sels ne subissent pas l'hydrolyse et ne renferment pas de radicaux plurivalents, susceptibles de former deux ou plusieurs ions.

Troisième Corollaire. — De la relation $\frac{n}{1-n} = \frac{\nu}{w}$, on déduit $n = \frac{\nu}{\nu + w}$ et $1 - n = \frac{w}{\nu + w}$ d'où $\nu = n(\nu + w)$ et $w = (1 - n)(\nu + w)$ et en remplaçant $(\nu + w)$ par sa valeur déduite de la loi de Kohlrausch, (2) $\mu = \frac{K}{\varepsilon} \alpha[\nu + w]$, il vient : (7) $\nu = n\mu \times \frac{\varepsilon}{K\alpha}$ et (8) $w = (1 - n)\mu \times \frac{K\alpha}{\varepsilon}$; pour des dilutions suffisamment grandes, on a $\alpha = 1$ et : (9) $\nu_\infty = \frac{\varepsilon}{K} n\mu_\infty$ et (10) $w = \frac{\varepsilon}{K} 1 - n)\mu_\infty$.

Les deux expressions (9) et (10) permettent de calculer μ_∞, connaissant n, u et ν.

Vitesse des Ions. — Les expressions (7) (8) (9) et (10) permettent de calculer en fonction des valeurs n et μ, les vitesses de transport *relatives* des ions : $\nu = n\mu$ et $w = (1 - n)\mu$.

Bredig a calculé les vitesses linéaires limites ν_∞ et w_∞ d'un grand nombre d'ions; mais comme n_∞ n'est connu que pour un très petit nombre de sels, il n'a pas utilisé pour cela les expressions (9) et (10).

Il a procédé par déduction en partant de la valeur n_∞ relative à l'argent, connue et facile à vérifier, $n_\infty = 0{,}524$ et de la conductibilité moléculaire du même sel $\mu_\infty = 132{,}02$ à 25°.

L'expression (10) donne, pour une différence de potentiel de 1 volt par centimètre carré, et à un facteur constant près :

$$W_\infty Ag = (1 - 0{,}524) \times 132{,}02 = 62{,}84$$

D'autre part, on déduit de la loi de Kohlrausch (3) $\mu_\infty = \frac{K}{\varepsilon}(\nu + w)$ les vitesses relatives suivantes :

$$V_\infty AzO^3 = \mu_\infty AzO^3Ag - W_\infty Ag = 132{,}02 - 62{,}84 = 69{,}18$$

de même :

$$W_\infty Na = \mu_\infty NaAzO^3 - V_\infty AzO^3 = 12{,}150 - 69{,}18 = 52{,}32$$
$$V_\infty Cl = \mu_\infty NaCl - W_\infty Na = 126{,}92 - 52{,}32 = 74{,}60$$
$$W_\infty K = \mu_\infty KCl - V_\infty Cl = 149{,}62 - 74{,}60 = 75{,}02$$

et ainsi de suite de proche en proche. Le tableau II donne les vitesses relatives des ions, calculées de cette façon.

Dans ce tableau, se trouvent placées, à côté des vitesses *relatives*, les vitesses *absolues*, exprimées en centimètres par seconde, qu'on a calculées d'après les expressions (9) et (10), c'est-à-dire en multipliant les vitesses *relatives* par le facteur $\frac{1}{K}\varepsilon$; ce facteur a été déterminé par Budde et Kohlrausch pour $\varepsilon = 1$ volt par centimètre, et trouvé égal à $\frac{1}{K} = 110 \times 10^{-7}$, lorsque μ est évaluée en fonction de l'ohm Siemens, ou $\frac{1}{K} = 103{,}5 \times 10^{-7}$ lorsque μ est exprimé en mhos, ce qui est le cas présent.

Digitized by Google

TABLEAU II

Vitesses de transport des ions à 25° pour des dilutions infinies.

Ions	Vitesses relatives	Vitesses absolues en $\frac{cm}{sec}$ par $\frac{volt}{cm}$	Ions	Vitesses relatives	Vitesses absolues en $\frac{cm}{sec}$ par $\frac{volt}{cm}$
H	245,5	0,00357	H^2PO^2	44,4	0,00046
Li	42,3	0,0044	H^2PO^4	35,6	0,00037
Na	52,3	0,00054	HCO^2	54,4	0,00056
K	75	0,00078	$H^2C^2O^2$	40,7	0,00042
Cs	78,2	0,00081	H^2AsO^4	33,7	0,00035
Az	62,8	0,00065	—	—	—
Tl	73,9	0,00076	1/2 SO^3	69,7	0,00072
HO	177,5	0,00184	1/2 SO^4	78,1	0,00081
Fl	54	0,00056	1/2 CrO^4	83	0,00086
Cl	74,6	0,00077	1/2 S^2O^8	81,6	0,00084
Br	77,6	0,00080	1/2 Cl^6Pt	69,3	0,00072
I	76,5	0,00079	1/2 C^2O^4	75,6	0,00078
AzH^4	74,8	0,00077	—	—	—
ClO^3	62,7	0,00065	1/3 $Fe(CAz)^6$	95,2	0,00099
BrO^3	53,7	0,00056	1/3 $Fe(CAz)^6$	94,4	0,00098
IO^3	40,3	0,00042	1/3 $Cr(CAz)^6$	104,3	0,00108
IO^4	54,5	0,00056	—	—	—
MnO^4	60,5	0,00063	1/4 $Fe(CAz)^6$	96	0,00009
AzO^3	69,18				

Remarques. — 1° Le tableau II permet de calculer à l'aide de la loi de Kohlrausch, les conductibilités moléculaires limites μ_∞, pour un électrolyte quelconque, dont les ions ont leurs vitesses mentionnées dans le tableau. Exemple :

Electrolytes	Conductibilités moléculaires à 25° μ_∞ Calculées	Mesurées
LiCl	42,3 + 74,6 = 116,9	116,93
$NaClO^3$	52,3 + 62,7 = 115	115,2
$HBrO^3$	75 + 53,7 = 128,7	128,73
CsCl	78,2 + 74,6 = 152,8	152,86
$AgAzO^3$	62,8 + 69,18 = 131,98	132,02
$TlAzO^3$	73,9 + 69,18 = 143,08	143,08

2° Les expériences de Lodge et Whetham [2], sur les sels dont les anions sont colorés (chromates, permanganates, etc.), ont permis d'évaluer directement la vitesse de ses anions; les valeurs ainsi obtenues ont été trouvées les mêmes que celles données par la formule (7).

Influence des poids moléculaires des ions sur leur vitesse de transport. — Les poids moléculaires des ions exercent une influence sensible sur leur vitesse de transport.

Si dans un ion composé de plusieurs atomes, par exemple, on remplace un atome ou un groupe d'atomes, par un atome ou un groupe d'atomes plus lourds, la vitesse de transport diminue; elle augmente dans le cas contraire; elle ne varie pas si l'atome ou le groupe d'atomes de substitution ont le même poids que les premiers.

Bredig, qui a fait une étude très approfondie sur ce sujet, a trouvé que pour des anions ou des cathions d'égale valence, mais différant l'un de l'autre par nCH^2, par exemple, le diméthylammonium C^2H^8Az, le diéthylammonium $C^4H^{12}Az$, le dipropylammonium $C^6H^{16}Az$, etc., qui diffèrent l'un de l'autre de nCH^2, la vitesse de transport diminue avec le nombre des groupes CH^2.

Il en est de même pour les composés qui diffèrent les uns des autres, par H, C, Az, Cl ou par Br.

L'oxygène cependant fait exception à cette règle; son addition à un ion, en augmente la vitesse au lieu de la diminuer.

1. Hollard, p. 58 ; d'après Nernst. *Z. f. Elektrochemie*, 20 janvier 1897.

Digitized by Google

La diminution de vitesse s'obtient également par la substitution à H, d'éléments plus lourds Cl, Br, I; par la substitution à S des éléments plus lourds Se ou Te, etc.

Toutefois la substitution de O à S fait exception à cette règle.

La vitesse de transport ne diminue pas d'une façon régulière, par addition ou substitution régulière d'un même élément ou groupes d'éléments dans une même série de corps; la diminution paraît tendre vers un minimum, au fur et à mesure que la masse de l'ion augmente.

Les corps *isomères* n'ont pas toujours des vitesses égales; la structure de la molécule paraît exercer une influence très appréciable sur la vitesse des ions.

LE CARBURE DE CALCIUM ET L'AGRICULTURE

PAR LE PROFESSEUR Dr J.-H. VOGEL, de Berlin.

L'industrie du carbure de calcium vient de traverser une crise. L'engouement avec lequel les capitalistes se jetèrent sur le nouveau produit du four électrique — et cela au mépris d'un brevet reconnu valable par la suite : celui de M. L.-M. BULLIER — se traduisit par la création d'un nombre incalculable d'usines. La surproduction ne tarda pas à arriver.

La France à l'heure actuelle, pour ne nous occuper que de ce pays, est en état de fabriquer une quantité de carbure de calcium infiniment plus grande que celle qui peut être consommée. Il y a donc un réel intérêt à signaler aux lecteurs de la *Revue* les débouchés possibles qu'offre l'agriculture. Les questions agricoles sont du reste à l'ordre du jour, témoins les études que nous avons publiées ici même sur les emplois de l'alcool dénaturé, sur la carbonisation des bois, etc., etc. Nous résumons ci-dessous, sous le titre de : *Le carbure de calcium et l'agriculture*, les recherches que vient de publier le professeur VOGEL, de Berlin, dans le journal de l'*Acetylenverein*. N. D. L. D.

L'UTILISATION COMME ENGRAIS DES RÉSIDUS PROVENANT DE LA FABRICATION DE L'ACÉTYLÈNE

L'utilisation des résidus calcaires provenant de la fabrication de l'acétylène rencontre fréquemment de graves difficultés, notamment en ce qui concerne les grandes usines. C'est ainsi qu'une usine m'a annoncé récemment qu'elle ne savait que faire de ses résidus.

Les essais tentés en vue de leur utilisation comme engrais, pour la culture, ont échoué, d'une part, en raison de ce que les résultats attendus ne se sont pas réalisés, très probablement, parce que le mode d'emploi n'était pas approprié ; d'autre part, parce que les ordonnances de police interdisent de jeter les résidus dans un cours d'eau quelconque ou de faire de l'épandage dans les prairies avoisinant l'usine. La cuisson, à titre d'essai, dans un four à chaux des résidus mélangés à d'autre chaux, n'a pas donné non plus de résultat satisfaisant, les acheteurs étant unanimes à refuser ce mélange en raison de sa couleur bleuâtre. On en revient donc à considérer que l'utilisation des résidus calcaires dans la culture, demeure et doit demeurer irrationnelle, lorsqu'il s'agit de grandes quantités. L'unique application consiste donc dans la préparation du mortier. Cependant on peut trouver d'autres modes d'emploi, pour ne citer que la clarification des eaux de drainage, le chaulage des arbres fruitiers pour les protéger contre les parasites, etc.

Toutefois, cette situation change sensiblement lorsqu'il s'agit de quantités de résidus relativement faibles, provenant non plus des usines centrales, mais des installations individuelles, surtout lorsque le propriétaire de l'appareil à acétylène est agriculteur, ou maraîcher, comme le cas se présente fréquemment.

C'est alors qu'on peut songer à une utilisation rationnelle des résidus comme engrais, car l'analyse chimique a démontré d'emblée, qu'employée dans les conditions voulues, la chaux exerce une action bienfaisante sur la constitution physique du sol et sur la croissance des végétaux ; d'autre part, tous les obstacles inhérents à l'utilisation de grandes quantités de chaux, disparaissent ici. Il importe avant tout que les résidus aient atteint un degré de dessiccation suffisant. Il faut, en outre, tenir compte de la présence inévitable dans les résidus du sulfure de calcium qui doit être considéré par lui-même comme toxique à l'égard des plantes. On pourrait donc, le cas échéant, être tenté d'opposer à l'utilisation des résidus comme engrais, la crainte de voir leur contenu en sulfure de calcium exercer une influence néfaste. Cependant, exposé à l'air, ce sulfure de calcium se convertit en plâtre, c'est-à-dire

Digitized by Google

en une substance très favorable au développement des plantes et partant de grande valeur. En nous rapportant à un avis motivé, publié récemment, sur la question des résidus, par M. ORTH, conseiller à Berlin, nous voyons que tel semble bien être le cas.

D'après ORTH, les résidus contiennent :

68,10 % d'eau		
28,40 % de terre calcaire	sous forme d'hydrate de chaux...	26,20 %
	sous forme de carbonate de chaux.	0,98 %
0,78 % d'oxyde de fer et d'alumine	sous forme de silicate de chaux...	1,43 %
0,37 % de sable.		
1,31 % d'acide silicique.		
0,78 % d'acide carbonique.		
99,74 %		

et quelques traces de sulfure de calcium.

ORTH dit plus loin :

« Les essais tentés sur des germes d'avoine ont demontré que les résidus ne renfer- » maient aucune substance nuisible au développement des végétaux. Séchés et pulvérisés, » les résidus constituent un merveilleux engrais. »

Bien que cette expertise, de même que la nature même des résidus, rendissent la présence d'éléments nuisibles peu probable, on ne possédait néanmoins pas la certitude que des inconvénients ne pouvaient se produire, une expérience minutieuse s'imposait alors. Les essais nécessaires ont été faits en 1901, à l'Institut agronomique de Rosenthal, dans les environs de Breslau, par le professeur Dr SCHULZE[1].

Ces expériences ont démontré que les résidus calcaires provenant des générateurs à acétylène contenaient les quantités suivantes de chaux efficace :

53,46 % de chaux caustique.
0,72 % de carbonate de chaux.
Soit un total de 53,86 % de chaux.

Ces résidus contenaient indépendamment une certaine quantité de sulfure de calcium. En outre, ces résidus dégageaient encore quelques traces de gaz acétylène. Deux séries d'expériences furent faites. D'abord sur de l'avoine, ensuite sur des pois, en employant, pour chacun de ces végétaux, une quantité équivalente de chaux active, sous forme de chaux caustique éteinte (tirée du marbre pur, c'est à-dire du carbonate de chaux chimiquement pur) et de chaux provenant de la fabrication de l'acétylène. Sur chaque vase, contenant 11kg. de terre pauvre en chaux, on a placé 6gr. d'oxyde de calcium pur, ce qui correspond à un épandage par hectare d'environ 16 quintaux de chaux active, 28,5 quintaux de chaux provenant de la fabrication de l'acétylène et 27,25 quintaux de carbonate de chaux. On a employé ainsi pour chaque *morgen* (25.920 pieds carrés) de 7 à 7 quintaux et demi de chaux provenant de la fabrication de l'acétylène, quantité qui devait permettre aux influences nuisibles, prévues théoriquement, que pouvait exercer le sulfure de calcium de se manifester.

Chaque vase reçut, en outre, un engrais composé d'autres substances nutritives et qui fut employé uniformément; cet engrais ne joue aucun rôle dans la question qui nous préoccupe ici.

La croissance des semences s'opéra avec une uniformité absolue sans permettre d'observer aucune différence sensible.

La moyenne des quantités récoltées dans deux vases placés parallèlement fut la suivante :

I. — *Avoine.*

Engrais.	Graines.	Paille.	Récolte totale.
Chaux calcinée	14,7	32,6	47,3
Chaux provenant de la fabrication de l'acétylène	11,4	30,5	41,9
Carbonate de chaux	8,5	33,1	41,6

II. — *Pois.*

Engrais.	Pois.	Tiges.	Récolte totale.
Chaux calcinée	6,2	23,6	29,8
Chaux provenant de la fabrication de l'acétylène	9,1	27.6	36,7
Carbonate de chaux	8,2	27,6	35,8

Il résulte de ces deux essais que les résidus provenant des générateurs d'acétylène ont donné, aussi bien avec l'avoine qu'avec les pois, pour ainsi dire le même résultat que le carbonate de chaux. La chaux calcinée a donné un résultat un peu supérieur avec l'avoine, un peu inférieur avec les pois, à la chaux employée sous ces deux formes.

1. Zeitschrift der Landwirtschaftskammer de la province de Silésie, 1901, 40, 5/10.

Digitized by Google

Ces expériences montrent indubitablement que les résidus provenant de la production du gaz acétylène n'exercent sur la végétation aucune influence nuisible, et qu'ils peuvent donner un résultat comparable à celui que donne le carbonate de chaux, tiré de la marne.

Ces résidus constituent donc un précieux auxiliaire touchant l'amélioration du sol. En tenant compte de leur nature ordinairement humide, ils peuvent être comparés aux boues résiduaires des sucreries, mélange de chaux caustique et de carbonate de chaux ; en faisant abstraction des azotates, des phosphates et des composés alcalins que renferment ces boues et qui manquent à l'acétylène.

On procédera donc, en vue de l'utilisation de ces résidus comme engrais, de la même manière qu'avec les boues résiduaires. On attendra que les résidus soient suffisamment secs pour pouvoir être épandus uniformément sur les champs ; ces résidus conviennent pour la culture générale. La dessiccation artificielle et le broyage des résidus ne font qu'en augmenter le prix, on peut donc s'en dispenser.

Le professeur Dr Schulze est donc en contradiction avec Orth au sujet de la dessiccation et de la pulvérisation des résidus dont le prix serait, selon lui, supérieur à la valeur des résidus mêmes. Le transport à distance augmentant sensiblement le prix des engrais, montre bien qu'il n'y a pas avantage à utiliser, comme engrais, de grandes quantités de résidus. Par contre, pour la préparation du mortier, il faut considérer que, $1^{m3.}$ de résidus équivaut à $400^{kgr.}$ de la meilleure chaux caustique.

LA DESTRUCTION AU MOYEN DU CARBURE DE CALCIUM DES PARASITES ANIMAUX ET VÉGÉTAUX EN AGRICULTURE ET EN HORTICULTURE

La *Hessische Landwirtschaftliche Zeitschrift* n° 41, du 12 octobre 1901, communique ce qui suit :

Dans différentes contrées et notamment en France, la lozoténie de Piller (*Lozatoénia Pilleriana*) a de nouveau fait son apparition. On ne saurait donc accorder trop d'attention aux divers essais qui ont été tentés pour combattre ce terrible fléau. Un propriétaire de vignobles a aspergé de carbure de calcium, c'est-à-dire d'acétylène en solution aqueuse, des pieds de vignes sur lesquels se trouvaient des chenilles à différentes phases de leur développement, qui s'étaient attaquées en grande partie aux branches et aux pousses. Voici comment il a procédé : Son pulvérisateur, d'une capacité de $10^{l.}$, contenait $8^{l.}$ d'eau avec 100 ou $150^{gr.}$ de carbure de calcium. L'espace libre fourni par les $2^{l.}$ qui manquaient suffisait pour la pression du gaz. Le liquide fut alors envoyé sur les feuilles attaquées. Les insectes qui se trouvaient sur les branches ainsi aspergées furent tous anéantis, sans que ni le tissu des branches, ni les raisins en pousse aient eu à souffrir, de quelque manière que ce soit, de ce traitement.

Ceci n'est donné qu'à titre de renseignement que l'on doit propager pour déterminer les vignerons à renouveler l'expérience, car il serait bon, dans le cas où ce premier succès se trouverait confirmé, de résoudre par de nouveaux essais, certaines questions telles que le dosage exact, le mode d'emploi, etc.

Il est à remarquer ici que si dans les précédentes expériences faites en vue de la destruction, par le carbure de calcium, des parasites animaux et végétaux s'attaquant aux plantes, on a opéré en employant directement du carbure de calcium ; ce carbure de calcium a été remplacé, dans le présent cas, par de l'acétylène en solution aqueuse. Pour permettre de juger l'importance de l'utilisation du carbure de calcium ou du produit de sa décomposition, l'acétylène, pour le but proposé, il faut d'abord se rappeler ce qui suit :

1° Le carbure de calcium forme au contact de l'eau, indépendamment du lait de chaux, du gaz acétylène qui est volatil mais qui est dissous par l'eau dans des proportions telles que, $1^{m3.}$ d'eau, absorbe environ $1^{m3.}$ d'acétylène.

2° En raison des impuretés qui sont toujours mélangées au carbure de calcium, il se forme toujours, comme produits secondaires, de l'hydrogène phosphoré, du sulfure d'hydrogène et de l'ammoniaque à l'état gazeux. L'ammoniaque et le sulfure d'hydrogène sont, comme on le sait, solubles dans l'eau. Par contre, l'hydrogène phosphoré y est absolument insoluble.

Il ne faut jamais oublier que le carbure de calcium ne peut, de lui seul, contribuer, en aucune façon, à la destruction des parasites, mais que les produits de sa décomposition, en présence de l'eau, possèdent seuls cette propriété ; il faut, en outre, considérer que les résidus calcaires, résultant de cette décomposition, contiennent toujours de faibles quantités d'acétylène, voire même de gaz ammoniac et de sulfure d'hydrogène, par suite de leur humidité.

Digitized by Google

Les facteurs suivants entrent donc en ligne de compte pour la réalisation de l'effet recherché :

1° Le gaz acétylène.
2° L'hydrogène phosphoré.
3° L'ammoniaque et le sulfure d'hydrogène.
4° La chaux éteinte qui se trouve dans les résidus.

Le Dr J. Vogel cite ici un extrait du rapport de M. Pitaval, dans une conférence qu'il a faite à Paris, sur l'utilisation du carbure de calcium en agriculture.

« Le carbure est employé comme remède contre les maladies de la vigne : le phylloxéra, l'oïdium, le blackrot, etc. Les essais qui ont été faits en Savoie et dans la Gironde ont donné les résultats les plus satisfaisants. Pour détruire les insectes nuisibles à la culture, on se sert des résidus provenant des générateurs à acétylène dans certains pays qui sont éclairés à l'acétylène.

Ces résidus sont utilisés également pour fumer la terre, pour nettoyer les poulaillers et blanchir le pied des arbres. Les fourmis, les cirons et autres animaux sont anéantis par la chaux ou les produits sulfureux toxiques qui se forment au contact de l'air. »

Le prof Dr Vogel rappelle également les nombreuses expériences faites par F. Vassilière, en vue de la destruction du phylloxéra par le carbure de calcium. D'après une communication de Ludwig, Vassilière aurait utilisé, à cet effet, un mélange de carbure de calcium pur avec des déchets de carbure, c'est-à-dire des résidus provenant des scories qui enveloppent le noyau de carbure à sa sortie du four électrique (20 : 80), et de carbure pur avec de la chaux caustique (20 : 80), ainsi qu'un mélange de carbure pur, de chaux caustique et de déchets de carbure (50 : 25 : 25).

Pour employer cette préparation, des trous verticaux d'une profondeur de $0^{m.},20$ environ furent ouverts aux pieds des vignes. Les mélanges en question introduits dans ces trous qui furent ensuite rapidement rebouchés.

Vassilière a reconnu que d'excellents résultats pouvaient être obtenus dans certaines circonstances, c'est-à-dire lorsque le sol n'est ni trop détrempé ni trop sec. Le meilleur rendement a été obtenu par l'emploi de $500^{kgr.}$ répartis sur un hectare. L'humidité de la terre a naturellement agi sur le carbure de calcium ou sur les déchets qui en contenaient encore une certaine quantité et a formé de l'acétylène ainsi que de l'hydrogène phosphoré, de l'ammoniaque et du sulfure d'hydrogène. Vassilière est d'avis que c'est exclusivement à l'hydrogène phosphoré et à l'ammoniaque qu'il faut attribuer l'effet satisfaisant que l'on a observé lorsque le sol possédait un degré d'humidité convenable, résultat qui a été déterminé, d'autre part, d'une manière analogue. Il faut donc s'efforcer, dans l'industrie, de trouver des procédés économiques pour obtenir des déchets de carbure de calcium qui donnent, au contact de l'eau, de grandes quantités d'hydrogène phosphoré et d'ammoniaque.

Les observations de Vassilière et d'autres savants permettent d'admettre, en réalité, que le carbure de calcium, qu'il soit employé sous forme de produit industriel de qualité supérieure, de déchet contenant une faible proportion de carbure ou de résidu contenant de faibles quantités de carbure non gazéifié, est parfaitement approprié, après son introduction dans le sol dans des circonstances convenables, à détruire le phylloxéra et autres parasites. Cependant le prof. Dr Vogel ajoute ici que les conclusions de Vassilière et d'autres chercheurs peuvent parfaitement être mises en doute.

Les quantités d'ammoniaque et d'hydrogène phosphoré que donne le carbure de calcium, sont des plus minimes. On peut, en effet, estimer que dans $1^{m3.}$, il n'y a pas plus de 2 à $3^{l.}$ d'ammoniaque et de quatre à cinq litres d'hydrogène phosphoré. Dans certains cas, cette proportion est même encore bien plus faible. Pour fabriquer un mètre cube de gaz acétylène, il faut $3^{kg.}$ 1/3 de bon carbure. On peut ainsi calculer facilement la quantité d'ammoniaque et d'hydrogène phosphoré que l'on pourra obtenir dans chaque cas. Cependant, il faut tout d'abord considérer que l'ammoniaque est absorbée par le sol et ne vient, par conséquent, pas en contact direct avec la vigne ou les autres plantes, ce qui ne permet pas de détruire les parasites qui se sont attaqués à ces dernières. La situation change peut-être avec l'hydrogène phosphoré qui est insoluble dans l'eau. On ne pourrait dire s'il est absorbé par le sol, mais cela n'est certainement pas impossible. Même en admettant que l'hydrogène phosphoré vienne en contact avec la plante et les parasites qu'elle porte, il est permis de douter que les faibles quantités en question puissent produire l'effet constaté. De l'avis du Dr prof. Vogel, cette action doit être plutôt attribuée au gaz acétylène produit, car on est obligé de le répéter, les résidus du carbure, par conséquent la chaux éteinte, n'auraient pu provoquer dans le sol une telle action. Il resterait à éclaircir de quelle manière cette action de l'acétylène se produit. En effet, ce gaz, lorsqu'il arrive dans les voies respiratoires de l'homme et des animaux, ne constitue pas lui-même un poison, mais aspiré par grandes quantités, il devient toxique, par suite de l'absence d'oxygène.

Cela semblerait cependant exclure toute action destructive à l'égard des plantes et de

Digitized by Google

certains animaux. On peut se souvenir ici du formaldéhyde, un des plus puissants désinfectants que nous connaissions. Ce gaz peut, comme on le sait, être aspiré par l'homme d'une façon permanente et en quantités relativement grandes sans nuire à sa santé et sans même l'indisposer.

Il ne paraît donc pas douteux, d'après la note mentionnée dans le préambule, que seul le gaz acétylène puisse entrer ici en ligne de compte. Pour l'expérience, on a placé de 100 à 150gr. de carbure dans 8 l. d'eau. Il s'en dégage de 30 à 45l. de gaz acétylène, dont huit, peut-être même davantage, en raison de la pression, se sont dissous dans l'eau. Il s'est dissous simultanément dans l'eau une légère quantité d'ammoniaque et de sulfure d'hydrogène, tandis que le restant de l'acétylène (22 à 37l.), ainsi que l'hydrogène phosphoré formé, se sont comprimés dans l'espace demeuré libre et présentent une capacité de 2l. environ. L'effet observé ne pouvant provenir de 10cc. d'ammoniaque ou de sulfure d'hydrogène, il faut donc l'attribuer à l'acétylène.

Si tel est le cas, il en résulterait un moyen tout à fait nouveau dont la simplicité et l'économie augmentent encore l'importance, qui permettrait de détruire les parasites animaux et végétaux en agriculture et en horticulture au moyen du carbure de calcium ou plutôt de l'acétylène.

On verse environ 4kg. de carbure dans un mètre cube d'eau, aussi fraîche que possible, contenue dans un tonneau transportable en fonte, fermé hermétiquement et muni d'un système de pompe. Ce carbure donne 1.200l. d'acétylène et cela en moins d'une demi-heure. 1.000l. de ce gaz sont absorbés par l'eau. Une demi-heure au maximum après l'introduction du carbure, l'eau acétylénée est prête pour l'usage. Etant donné le prix actuel du carbure, on peut évaluer à environ un millime un quart le prix de revient du litre de désinfectant. Le rapport en question n'indique pas la quantité de solution aqueuse d'acétylène qu'il faut employer. Si, pour un hectare de terrain cultivé, on utilise environ un demi-mètre cube, que l'on divise par exemple en deux portions, répandues en deux jours successifs, on peut évaluer à 0fr.60 ou 0fr.75 environ, le prix de la solution employée pour un hectare. Pour les jardins et les vignes, il faut employer de plus grandes quantités. La modicité du prix, la simplicité que présentent la préparation et l'utilisation du liquide, constituent des motifs qui devraient décider les sociétés pour la protection des végétaux ou les stations d'essais agricoles à s'occuper de la question et à pousser plus avant les expériences. Dans le cas où la solution aqueuse, obtenue avec les proportions de mélange indiquées, ne suffirait pas, on pourrait obtenir une solution plus forte en employant de plus grandes quantités de carbure. La pression se trouvant alors considérablement accrue, on pourrait peut-être opérer sans l'aide d'aucune pompe dont on ne saurait se dispenser autrement, notamment, lorsqu'il s'agit d'arroser des arbres. Le tonneau doit dans ce cas, présenter la solidité voulue et devra être construit à la manière des générateurs employés dans les usines centrales à acétylène. Pour les essais en petit, on peut se servir d'un appareil de dimension relativement réduite, d'une capacité de 5 à 10l., par exemple.

Si les essais réussissent, dit en terminant le Dr prof. Vogel, on parviendrait à un résultat sensationnel, car si on pouvait combattre à l'aide d'un moyen aussi simple et aussi économique un grand nombre de maladies tant redoutées qui s'attaquent aux plantes, ce moyen ne tarderait pas à être adopté d'une manière générale par les agriculteurs. L'industrie du carbure trouverait là un débouché tel, que son utilisation à cet effet, dépasserait de beaucoup son utilisation pour l'éclairage.

BIBLIOGRAPHIE

CHIMIE ET PHYSIQUE THÉORIQUES

L'analyse microchimique des médicaments minéraux (thèse); L. Beulaygue, docteur en médecine. In-8, 103 p. avec fig. Montpellier, impr. Delord-Boehm et Martial. (1901.)

Toxicologie de l'ozone (thèse); Francisque Bost, docteur en pharmacie. In-8, 64 p. Villefranche, impr. du *Réveil du Beaujolais*. (1902.)

CHIMIE ET PHYSIQUE INDUSTRIELLES

La question de l'eau potable devant les municipalités; P. Guichard, président de la Société de pharmacie de Paris. In-16, 191 p. Saint-Amand, imprim. Bussière. Paris, lib. Gauthier-Villars; lib. Masson et Cie. (S. M.)

Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire (section de l'ingénieur, n° 293 B).

L'Electricité à la portée de tout le monde; Georges Claude, chef du service de vérification des installations à la Compagnie Thomson-Houston. (Courant continu; Courants variables; courants alternatifs simples et polyphasés.) Grand in-8, 360 p. avec fig. Tours, impr. Deslis frères. Paris, libr. Ve Dunod. (1902.)

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF.

Digitized by Google

L'Etat Actuel des Industries Betteravières [1]

Troisième partie : LA SUCRERIE

Par Lucien GESCHWIND

Ingénieur-Chimiste

Généralités. — Voici un siècle environ que, grâce à des circonstances économiques très spéciales, est née l'industrie du sucre indigène : la Sucrerie de betteraves. Les débuts en furent pénibles; il s'agisait en effet de traiter une matière première très pauvre en sucre, d'une composition extrêmement complexe et peu connue, pour l'utilisation de laquelle tout était à créer ; quelques années suffirent cependant pour que l'on vît surgir les procédés de fabrication qui, dans leurs grandes lignes, sont encore appliqués aujourd'hui.

Il est de fait que les transformations successives du matériel se firent avec une très grande rapidité, mais, sans jamais aboutir jusqu'à ce jour, à un état de stabilité plus ou moins parfaite des méthodes de traitement ; aujourd'hui, et cela peut-être plus encore que par le passé, la Sucrerie est en pleine période d'évolution.

C'est qu'en effet, ses progrès ont d'étroites connexions avec ceux réalisés dans d'autres industries, (constructions mécaniques, métallurgie, etc), ainsi que dans les sciences pures (Physique, Chimie, Electricité) ; c'est qu'aussi les perfectionnements des procédés de fabrication du sucre sont intimement liés au développement des connaissances que nous possédons sur la betterave, connaissances qui s'accroissent d'année en année, rendant possibles des modifications qui, il y a peu de temps encore, auraient pu paraître irréalisables ; c'est encore que cette betterave se transforme elle-même continuellement et tend à devenir à la fois plus riche et plus pure, ce qui permet un traitement plus facile et rémunérateur.

Toutes ces causes ont eu comme résultante une augmentation considérable de la production du sucre, qui, d'autre part, n'a pas été équilibrée par un accroissement équivalent de la consommation; aussi, dans ces dernières années, une nouvelle orientation des idées s'est-elle fait jour; je veux parler de l'utilisation industrielle et agricole du sucre, question sur laquelle j'aurai d'ailleurs l'occasion de revenir.

Les divers progrès qui, à notre époque, caractérisent la fabrication du sucre de betteraves, sont les suivants ;

1° L'utilisation d'une matière première de plus en plus riche ;
2° L'augmentation de la puissance de travail des usines ;
3° La diminution de la consommation du combustible ;
4° La généralisation de l'emploi des transporteurs hydrauliques ;
5° La substitution complète de la diffusion aux presses hydrauliques ou continues ;
6° L'usage de chaux sèche pour le chaulage des jus ;
7° L'adoption de carbonateurs continus aux anciennes chaudières à barboteurs ;
8° L'application pratique et régulière du travail à l'acide sulfureux ;
9° Le perfectionnement des filtrations mécaniques remplaçant les filtres à noir ;
10° La construction d'appareils à quadruple ou à quintuple effet avec réchauffage des jus et sirops à toutes les stations du travail ;
11° L'emploi des cuites en mouvement, du malaxage, des rentrées d'égouts, permettant l'obtention, en premier jet, d'une plus grande quantité de sucre et supprimant l'ancien travail des purgeries ;
12° L'installation de turbines de grand diamètre, à vidange par le fond et à commande électrique ;
13° L'utilisation de moteurs uniques, à faible consommation de vapeur ;
14° L'introduction dans la pratique, de nombreux procédés d'épuration, basés soit sur l'emploi de la baryte, soit sur celui de l'acide hydrosulfureux (procédé Ranson), soit même sur l'électrolyse ;
15° Enfin, le perfectionnement ou l'invention de nombreux petits dispositifs de contrôle ou de régulation du travail.

Ces diverses indications résument bien l'état actuel de la fabrication du sucre de betteraves ; nous allons maintenant les passer en revue d'une manière plus détaillée, mais en n'insistant évidemment que sur les points principaux.

1. Pour les premières parties de cet article, voyez *R. G. C.*, 1900, 2, 193, 237, 1901, 4, 370, 385.

Digitized by Google

I. — Procédés de fabrication.

§ 1. — Achat, réception et conservation des betteraves.

1. Achat des betteraves. — Trois modes de faire principaux sont usités par les sucreries pour l'achat des betteraves; ils présentent d'ailleurs de légères modifications de détail suivant les usines.

I. *Achat à la densité.* — Cette façon de procéder n'est plus guère appliquée qu'en France; elle possède de nombreux inconvénients. La détermination de la densité d'un jus de betteraves est en effet très délicate et même, en les supposant exacts, les chiffres obtenus sont loin de correspondre, d'une manière régulière, à la richesse saccharine, soit par suite du mode de culture, de la nature et de la quantité des engrais, des circonstances climatériques, etc., soit à cause des maladies, des altérations de tout genre, dont les racines peuvent être le siège. Il est vrai que les contrats d'achat spécifient souvent que le sucre devra correspondre sensiblement au double de la densité, mais cette clause n'est observée strictement que très rarement.

La betterave est généralement payée base 7° de densité, avec augmentation ou diminution proportionnelle au-dessus ou au-dessous; dans certaines localités, les dixièmes au-dessus de 8° ne sont pas comptés et restent acquis à la sucrerie; enfin, dans certains cas, le prix de base, au lieu d'être invariable, est mis en relation avec les cours du sucre et oscille suivant les fluctuations du prix de cette denrée; ce dernier mode de faire est assurément le plus rationnel.

II. *Achat à la richesse saccharine.* — L'achat à la richesse saccharine n'a été rendu vraiment pratique qu'après l'invention des élégantes méthodes de dosage du sucre dues à Pellet; c'est la façon de procéder la plus logique et la moins sujette à discussion; elle n'est malheureusement pas appliquée en France, ou ne l'est qu'exceptionnellement.

III. *Achat à forfait.* — L'achat à forfait n'est plus que très peu pratiqué, sauf peut-être dans le nord de la France et une partie de la Belgique; il est d'ailleurs très défectueux puisqu'il ne tient pas compte de la qualité des racines. Cependant, il est admissible dans certains cas c'est-à-dire dans les régions très fertiles, où les récoltes n'ont que peu à souffrir des conditions climatériques et lorsque le contrat porte des clauses restrictives, soit qu'il admette une limitation minimum de densité, soit qu'il interdise l'emploi d'engrais azotés lentement intrifiables, etc. De plus, lors d'un achat à forfait, le fabricant se réserve le plus généralement le droit de livrer la graine.

2. Réception. — Dans notre pays, la réception en usine a lieu immédiatement après la récolte, le cultivateur charriant ses racines au fur et à mesure de l'arrachage. Dans quelques contrées de l'Allemagne et de l'Autriche, la conservation incombe à la culture et le fabricant n'accepte de livraisons qu'au moment des besoins de son usine.

Les facturations ne portent que sur le poids net; les collets, la terre, les radicelles, les parties altérées, sont comptés comme déchets et déduits du poids brut.

3. Conservation des betteraves. — En France, comme nous venons de le dire, les betteraves sont charriées aussitôt après l'arrachage et mises en silos sur le sol de l'usine, pour être utilisées au fur et à mesure des besoins. Cette conservation entraîne des pertes extrêmement variables, sur l'importance desquelles, déjà vers 1863, des essais ont été exécutés par Rahe; elles consistent en une diminution de la richesse saccharine plus ou moins grande suivant les conditions de l'ensilage, mais affectent aussi, d'une manière notable, le poids des racines.

Depuis Rahe, les pertes en silos ont été étudiées par de nombreux expérimentateurs: Baudry[1], Beaudet[2], Mittelman[3], Vivien[4], etc. D'après ce dernier, elles sont de 0,5 %, en moyenne, par mois, pour le sucre[5]; la diminution en poids est aussi très peu constante; elle peut atteindre, toujours d'après Vivien (*loc. cit.*), jusqu'à 10 %.

Les causes de la disparition du sucre au cours de l'ensilage ont été longtemps méconnues; une polémique qui eut lieu, en 1890, entre Marek[6], Seyffart[7], Bruckner[8], Herz-

1. Baudry, Expériences sur la conservation des betteraves en silos. *Bl. Sucr. et Dist.*, 1891, 8; 630, 632; 11.
2. Beaudet, Pertes en sucre des betteraves en silos. *Bl. Sucr. et Dist.*, 1893, 11; 474, 476; 8.
3. Mittelman, Sur la perte en sucre dans les betteraves mises en silos. *Bl. Sucr. et Dist.*, 1893, 11; 383, 386; 6.
4. Vivien, Betteraves échauffées et pourries en silos. *Bl. Sucr. et Dist.*, 1893, 11; 520, 522; 9.
5. Vivien, Traité de la fabrication du sucre, 401.
6. Marek, *Zeitsch. des Vereins für die Rübenzuckerind. des D. Reiches*, Nov. 1889 et *Sucrerie belge*, 1890, 235, 242; 9.
7. Seyffart, *Die Deutsche Zuckerindustrie*, 28 Décembre 1889 et *Sucrerie belge*, 1890, 265, 267; 10.
8. Bruckner, *Sucrerie belge*, 1890, 355, 356; 14.

Digitized by Google

FELD[1], le prouve surabondamment. Pourtant HEINTZ, se basant sur une observation de BODENBENDER, qui trouva en 1873 que les betteraves renferment toujours de l'acide carbonique, avait su bien montrer l'origine de cette perte de saccharose. Pour ce savant, en effet, l'acide carbonique trouvé par BODENBENDER provient du sucre, qui disparaît sous l'influence de la respiration intracellulaire de la plante. Les vues de HEINTZ, partagées par HERZFELD et CLAASSEN, furent confirmées et étendues par STROHMER[2], qui montra en outre que le froid, en ralentissant la vie cellulaire, ralentit aussi le dégagement de CO^2 et la combustion du sucre. Il résulte de cette dernière observation, que la conservation des betteraves à basse température, question déjà étudiée par VIVIEN[3] à propos du procédé MENIER, et plus récemment par CAMBIER[4], serait très avantageuse, s'il était possible de produire le froid à un prix suffisamment bas.

Nous devons aussi mentionner les pertes du fait d'altération accidentelles sous l'influence de microorganismes; LACHAUX[5], MITTELMAN[6], FRANCEZ[7], etc. ont essayé de lutter contre elles au moyen d'aspersions, exécutées avec des liquides antiseptiques, renfermant, par exemple, de l'acide phénique, de l'acide borique, du chlorure de chaux, etc. Ces tentatives n'ont pas donné des résultats bien concluants.

Beaucoup de méthodes d'ensilage ont été préconisées; elles sont décrites avec détails dans les ouvrages spéciaux[8]. Actuellement, en sucrerie, on tend de plus en plus à conserver les betteraves en petits tas allongés, parfois recouverts d'une toiture légère, disposés le plus souvent sur le transporteur hydraulique; les gros silos anciennement usités, ont maintenant presque entièrement disparu. Au reste, cette question de la conservation des betteraves a perdu aujourd'hui un peu de son importance, les usines ayant une tendance à augmenter leur puissance de travail et à restreindre la durée de leur fabrication.

§ 2. — EXTRACTION DU JUS.

1. *Lavage des betteraves.* — La première manutention que l'on doit faire subir à la betterave est un lavage et on tend à considérer cette opération comme très importante, tant au point de vue fiscal (en France), qu'au point de vue de la conduite ultérieure du travail.

Le transport des racines aux laveurs s'effectue actuellement, d'une manière à peu près générale, au moyen du transporteur hydraulique, dont la première installation en France a été faite par VIVIEN, en 1882, à la sucrerie de Fouilloy. Les silos sont disposés au-dessus de la rigole de ce transporteur et, de ce fait, on comprend qu'il suffit d'une main-d'œuvre très faible pour amener les betteraves à l'entrée des usines.

Le transporteur hydraulique déverse les betteraves et l'eau sale dans les appareils de lavage proprement dits; l'installation de ces appareils est variable, mais, généralement, elle comporte un premier laveur débourbeur, un second laveur rinceur et épierreur et souvent un troisième laveur épierreur. En France, on dispose parfois à la sortie des laveurs un transporteur essuyeur à brosses tournantes de DENIS ou un transporteur secoueur d'où les racines sont élevées par une chaîne à godet jusqu'à la trémie d'attente de la benne de pesage.

D'après PELLET, le lavage est cause d'une perte de sucre de 0,1 à 0,2 %; exceptionnellement, lorsque on opère avec des eaux chaudes, cette perte peut atteindre 0,5 à 0,7 % et les betteraves entraînent encore en moyenne, environ 1 % de terre et 0,7 à 1,80 % d'eau.

2. *Pesage des betteraves.* — Dans notre pays, où l'impôt se prélève sur la matière première, la betterave est toujours pesée, avant son entrée dans l'usine, au moyen d'appareils enregistreurs agréés par la régie; la benne de pesage MONTAUBAN et MARCHANDIER est l'un des dispositifs les plus usités.

3. *Diffusion.* — La seule méthode d'extraction des jus qui soit encore employée actuellement, est le procédé dit par diffusion pour l'application duquel les racines doivent

1. HERZFELD, *Sucrerie belge*, 1890, 356, 557; 12.
2. STROHMER, Pertes en sucre par la conservation des betteraves en silos. Conf. faite à l'Assemblée gén. du comité des fabricants de sucre d'Autriche-Hongrie à Bregenz, le 19 Juin 1895. V. : *Bl. Sucr. et Dist.*, 1895, 13; 349, 358; 11.
3. VIVIEN, Traité de la fabrication du sucre, p. 389.
4. CAMBIER, Etude sur la conservation des betteraves par le froid. *La Betterave*, 1894, 4.
5. LACHAUX, Essais sur la conservation des betteraves en silos. *Bl. Sucr. et Dist.*, 1898, 11, 516, 520; 9.
6. MITTELMAN, *Bl. Sucr. et Dist.*, 1892, 10, 165, 168; 3.
7. FRANCEZ, *Bl. Sucr. et Dist.*, 1891. 9; 18, 19; 1.
8. Voyez particulièrement : VIVIEN, Traité de la fabrication du sucre; *Bl. Sucr. et Dist.*, 1893, 11; 348, 357; 5; *Sucrerie indigène*, 1894, 43; 162, 165; 7.

Digitized by Google

être découpées en tranches minces et régulières. Cette division s'effectue dans des appareils spéciaux, les coupe-racines. On tend de plus en plus à utiliser des coupe-racines de grand diamètre, travaillant sur toute leur surface ; avec les diamètres moyens on fait tourner à 120 tours, et à 60 avec des plateaux de deux mètres.

Le nombre des porte-couteaux est variable suivant les usines : il oscille entre huit et seize. On préfère les longs porte-couteaux ; le réglage se fait mieux et la manœuvre de changement est plus rapide.

Dans ces dernières années on a proposé des coupe-racines verticaux dont l'usage ne s'est pas encore généralisé.

Au sortir de ces appareils, la betterave, à l'état de lamelles minces, triangulaires, évidées, tombe dans les récipients dont l'ensemble constitue la batterie de diffusion. Celle-ci n'a subi que peu de modifications essentielles ; on s'est plutôt ingénié, dans ces derniers temps, à en faire varier la marche pour augmenter la vitesse de la circulation et obtenir un épuisement meilleur de la cossette.

Dans cet ordre d'idées, on a proposé de scinder les batteries en deux, ce qui permet un meichage et un soutirage très rapides. D'autres fabricants suppriment le meichage par le bas, qui a l'inconvénient de n'envoyer au bac qu'un jus moins dense que celui qui reste dans le diffuseur, et meichent par le haut, en maintenant le robinet d'échappement d'air ouvert ; en opérant ainsi, il est avantageux d'employer du jus très chaud qui épuise très efficacement la cossette fraîche[1].

Enfin, récemment, Garez a préconisé un procédé spécial de travail à la diffusion, qui d'après Vivien[2], est excellent et très logique. Ce procédé consiste :

1° A lancer un jet de vapeur détendue sous le plateau du coupe-racines, pour élever la température de la lamelle vers 30°, avant son entrée dans la diffusion ; 2° A meicher ce diffuseur avec du jus porté à une température voisine de 100° et à le reporter uniformément sur les lamelles, au fur et à mesure de l'emplissage, à l'aide d'un tuyau perforé pénétrant dans le récipient et mis en communication avec une conduite spéciale amenant le jus bouillant.

Toutes les lamelles reçoivent ainsi la même quantité de jus chaud et sont portées à une température de 70°. Dans ce procédé on meiche tout en poussant au bac mesureur ; le jus du diffuseur de tête est divisé en deux parties : l'une va au bac jaugeur, l'autre passe par trois injecteurs Julius Blancke et est chauffée vers 100 avant son entrée dans le diffuseur suivant.

Nonobstant ces modifications à la marche des batteries de diffusion, on a une tendance à peu près générale à soutirer des jus denses ; c'est qu'en effet, la pureté de tels jus est sensiblement meilleure que celle de jus plus étendus et, en outre, on a l'avantage d'introduire beaucoup moins d'eau dans la fabrication.

Au point de vue théorique, la connaissance des phénomènes qui se passent au cours de cette phase du travail a fait de grands progrès. A ce sujet nous signalerons les beaux travaux de Herzfeld[3] que, vu leur ampleur, nous regrettons de ne pouvoir résumer ici.

Nous n'insisterons pas non plus sur les divers dispositifs qui complètent la batterie de diffusion et qui permettent l'enlèvement des cossettes épuisées et leur égouttage subséquent ; il nous paraît nécessaire cependant de dire quelques mots d'une question qui est à l'ordre du jour ; c'est celle de la dessiccation des pulpes.

Ces pulpes, telles qu'elles sortent des usines, sont utilisées à la nourriture des bestiaux et, dans ce but, on les emmagasine dans des silos ; dont les meilleurs sont en maçonnerie, très profonds et recouverts d'une toiture ; mais, quoique cette matière fourragère soit payée très bon marché, elle n'en finit pas moins par devenir un aliment coûteux ; sa conservation, si parfaite soit-elle, se traduit toujours, en effet, par une perte en poids et en matières alimentaires, qui ne peut pas être évaluée à moins de 30 % ; aussi a-t-on cherché à rendre infermentescibles les résidus de la diffusion et, pour cela, on n'a rien trouvé de mieux que de les dessécher. Cette opération s'est surtout répandue en Allemagne, où on emploie surtout le procédé Buttner et Meyer, qui consiste à faire agir les gaz chauds provenant d'un foyer à coke *ad hoc*, sur les pulpes, déversées à la partie supérieure d'une grande chambre, divisée en trois parties superposées, et descendant mécaniquement d'étage en étage.

Les frais de dessiccation s'élèvent, d'après Mærcker et Morgen, de 0fr.,175 à 0fr.,295 par 100kg. de cossettes humides à 90 % d'eau et le rendement en pulpe sèche, à 10 ou 15 % d'eau, est de 100kg. pour 800 à 1.100kg. de matière humide.

1. E. Légier, Manuel de fabrication du sucre, 55.
2. Vivien, Procédé de diffusion, système F. Garez, *Bl. Sucr. et Dist.*, 1898, 16 ; 538, 544 ; 6.
3. *Zeitschr. des Vereins für die Rübenzuckerind. des Deutschen Reiches*, 1899, 321.

Digitized by Google

Les cossettes desséchées constituent une excellente nourriture et elles sont très bien acceptées par les bestiaux.

§ 3. — Epuration des jus.

1. Méthode ordinaire. — 1. *Production de la chaux et de l'acide carbonique.* — Les agents les plus employés pour l'épuration des jus de betteraves, sont encore aujourd'hui la chaux et l'acide carbonique, produits à l'usine même au moyen d'appareils *ad hoc*, à peu près semblables aux fours à chaux employés dans d'autres industries, mais disposés de manière à ce qu'il soit facile de capter les gaz qui se dégagent pendant la calcination du calcaire.

On n'emploie en sucrerie que des fours à chaux continus et, de nos jours, on tend de plus en plus à utiliser les fours à gazogène; ceux-ci, en effet, ont une productivité beaucoup plus grande et ils permettent l'obtention d'une chaux plus pure avec une dépense moindre de combustible.

2. *Chaulage des jus.* — Le plus souvent, surtout en France, la chaux est ajoutée au jus à épurer, sous la forme de lait à 23-25° B. ; actuellement, pour la confection de ce lait, on se sert de malaxeurs spéciaux dont il existe de nombreux systèmes. Ce sont presque toujours des cylindres verticaux de peu de hauteur, dans l'axe desquels tourne un arbre qui entraîne un rateau métallique pouvant se relever ou s'abaisser à volonté ; l'eau, nécessaire à l'extinction de la chaux vive, arrive par un tube perforé placé à la partie supérieure du récipient. Le type de ces appareils est le malaxeur Lacouture.

Parfois cependant, on remplace le chaulage au lait de chaux par le chaulage à la chaux sèche, en morceaux; cette méthode prend surtout de l'extension à l'étranger; elle procure, paraît-il, une épuration plus énergique et présente, dans tous les cas, l'avantage de ne pas introduire d'eau dans les jus; ce qui n'est pas négligeable et fait réaliser une notable économie de combustible lors de l'évaporation.

Pour le chaulage à la chaux sèche on se sert de chauleurs dont le type primitif a été construit par Kœnig; ces appareils se composent, règle générale, d'un récipient cylindrique à fond conique, portant en son axe un arbre vertical sur lequel sont calées inférieurement, des palettes horizontales et, au-dessus de celles-ci, un panier circulaire perforé.

Le tout est entraîné par l'arbre dans son mouvement de rotation. Le panier ayant reçu la quantité de chaux pesée, nécessaire au chaulage du jus contenu dans l'appareil, on fait arriver celui-ci par le bas; au bout de quelques minutes, il ne reste plus dans le panier que les pierres et les incuits; on évacue alors le liquide pour l'envoyer à la carbonatation.

3. *Première carbonatation.* — Quel que soit le mode de chaulage adopté, on s'arrange généralement pour introduire dans le jus, une quantité de chaux réelle égale à $2^{kg},5$ ou 3^{kg} par hectolitre et on envoie le liquide à la première carbonatation après l'avoir réchauffé à 75-80° C. Cette première carbonatation s'effectue dans des chaudières de forme carrée ou ronde, auxquelles on donne maintenant une assez grande hauteur, pour mieux utiliser le gaz carbonique. On arrête l'introduction du courant gazeux lorsqu'un titrage indique que le jus filtré ne contient plus que 1^{gr} à $1^{gr},20$ de chaux par litre. Pour ces essais analytiques, Vivien a donné une méthode extrêmement pratique, actuellement usitée dans de nombreuses usines et qui consiste à se servir d'un tube portant une graduation spéciale ainsi que d'une liqueur renfermant par litre $0^{gr},875$ SO^4H^2 et un peu de phénolphtaléine.

La durée de la carbonatation est toujours assez longue lorsqu'on se sert des chaudières ordinaires; Listre et Vivien ont préconisé un dispositif qui permet de régulariser l'opération tout en l'abrégeant beaucoup et en augmentant la bonne utilisation du gaz. La chaudière Listre et Vivien ne diffère des chaudières ordinaires que par l'addition, au centre de l'appareil, d'un arbre vertical à palettes, destiné à produire un brassage énergique du liquide pendant l'introduction de l'acide carbonique.

Depuis quelques années de nombreux inventeurs se sont ingéniés à faire la première carbonatation d'une manière continue. Beaucoup d'appareils ont été imaginés dans ce but; l'un des premiers en date est le carbonateur Reboux qui consiste essentiellement en un tuyau à large section formé de quatre éléments en fonte disposés l'un au-dessus de l'autre dans un même plan et suivant une certaine inclinaison. Dans ce tuyau, le jus chaulé et le gaz circulent de bas en haut et on règle l'arrivée du dernier suivant l'alcalinité du liquide à la sortie.

Camuset, Lamboi et Sée ont adopté, à Escaudœuvres, un autre système de carbonatation continue, dans lequel, en principe, on fait réagir le jus pulvérisé, sur l'acide carbonique distribué à l'aide des mêmes ajutages.

Le carbonateur Maguin ne fait que préparer la carbonatation, qui doit être terminée à la manière ordinaire; c'est un tube horizontal à large section servant de conduite de jus

Digitized by Google

et communiquant avec les barboteurs; à l'intérieur se trouve disposé un tuyau perforé qui amène le gaz.

Le système Desmet et Brancourt permet d'utiliser le matériel existant; le jus arrive dans le fond d'une première chaudière, puis, parvenu à un niveau donné, s'écoule par trop-plein dans la chaudière suivante et ainsi de suite. L'alcalinité se règle dans la dernière chaudière au moyen de l'acide carbonique que l'on admet en plus ou moins grande abondance.

La carbonatation continue provoque une meilleure utilisation du gaz, mais, on ne peut considérer cela comme un avantage réel, puisque les sucreries produisent toujours de l'acide carbonique en excès; son seul avantage, selon nous, est d'activer l'épuration et, à ce titre, la préférence doit être donnée aux procédés qui, tout en fonctionnant d'une manière continue, ne font que préparer le travail que l'on doit dès lors terminer de la façon ordinaire; les appareils ainsi compris sont d'une conduite beaucoup plus facile et d'un réglage moins délicat.

4. *Seconde carbonatation.* — Aussitôt après la première carbonatation, les jus sont envoyés aux filtres-presses, dont le rôle est de séparer le précipité boueux du liquide clair, et sur la description desquels nous ne nous étendrons pas. Disons cependant que dans la plupart des usines on remplace actuellement les anciens dispositifs par de grands engins filtrants, possédant généralement 50 plateaux de $1^{m.}$ de surface et installés de telle sorte que le lavage absolu des tourteaux soit rendu possible. Sorti des filtres-presses, le jus défèqué est envoyé dans des chaudières à carbonater ordinaires dans lesquelles on sature de nouveau par l'acide carbonique jusqu'à obtention d'une alcalinité de $0^{gr.},2$ à $0^{gr.},3$ par litre. Cette opération étant terminée on filtre de nouveau et, le plus souvent, on complète la clarification par un passage dans des filtres-mécaniques, genre Philippe ou autres.

5. *Troisième carbonatation.* — Depuis quelques années, surtout en Autriche, mais aussi maintenant en France, on effectue une troisième carbonatation. Les promoteurs de cette méthode partent de cette idée que la deuxième carbonatation constitue elle-même une épuration et que, par conséquent, les jus doivent rester très alcalins si on veut que celle-ci ait lieu, quitte à neutraliser seulement après la séparation du précipité. Au lieu de laisser $0^{gr.},2$ d'alcalinité à la seconde carbonatation on laisse alors $0^{gr.},5$ à $0^{gr.},6$, on filtre et on carbonate de nouveau.

2. Procédés spéciaux. — 1. *Emploi de l'acide sulfureux.* — C'est Vivien qui, en France, s'est fait le promoteur de l'acide sulfureux comme succédané de l'épuration calco-carbonique; depuis, le procédé s'est beaucoup répandu et nombre d'usines en font usage. L'acide sulfureux s'applique sur les jus clairs de seconde ou de troisième carbonatation, mais le plus souvent aussi sur les sirops; lorsqu'on opère sur ces derniers on sulfite jusqu'au moment où l'alcalinité s'est abaissée à $0^{gr.},2$ ou $0^{gr.},3$ de chaux par litre; dans certaines exploitations on pousse même jusqu'à neutralité à peu près complète à la phtaléine. Aussitôt après la sulfitation il est nécessaire de faire subir aux produits une filtration soignée.

On n'est pas bien d'accord sur l'action épurante de l'acide sulfureux, mais, ce qui est indéniable, c'est que ce gaz décolore fortement les liquides sur lesquels il agit; de plus, il diminue leur viscosité, facilite la cuite et permet l'obtention d'un sucre plus sec, plus dur, plus brillant, se turbinant mieux; son emploi complète de la manière la plus heureuse le procédé de défécation à la chaux et à l'acide carbonique, surtout, lors du travail de mauvaises betteraves.

Les générateurs d'acide sulfureux sont de divers types; le four Vivien Messéan est le plus ancien de ces appareils; il est encore aujourd'hui l'un des mieux compris et des plus employés. Il consiste essentiellement en une boîte en fonte, surmontée d'un cylindre à large section qui sert d'intermédiaire entre le four et le tuyau d'évacuation; il est refroidi par une circulation d'eau. A l'avant se trouve une porte destinée à permettre le chargement et à se rendre compte de la combustion du soufre; l'air nécessaire à cette combustion est amené du dehors par aspiration en provoquant une dépression dans tout le système au moyen d'une injection de vapeur.

Le four Lacouture, que nous ne décrirons pas, est aussi souvent usité.

2. *Procédé* Ranson. — Le procédé Ranson est basé sur l'action de l'acide hydrosulfureux naissant. En principe, on l'applique aux sirops provenant de la défécation calco-carbonique. Ceux-ci sont refroidis au moyen d'un réfrigérant tubulaire, et dès qu'ils ont atteint 50° C. on les sulfite jusqu'à obtention d'une acidité, exprimée en acide sulfureux, égale à $1^{gr.},6$ ou $3^{gr.}$ par litre; puis, dans la chaudière même de sulfitation, où, après filtration, dans un réservoir *ad hoc*, ces sirops sont additionnés de pâte d'étain (préparée électrolytiquement), à la dose de $5^{gr.}$ par hectolitre; on chauffe à 75 - 80° C pour filtrer immédiatement après. Les produits ainsi hydrosulfités subissent une décoloration considérable; leur viscosité diminue fortement; au fur et à mesure de l'évaporation dans la cuite, leur

Digitized by Google

acidité disparaît peu à peu ; parfois même la masse redevient alcaline par suite de l'élimination d'une certaine quantité d'acides organiques mis en liberté à la faveur du traitement. Le procédé RANSON, quoique permettant l'obtention d'un sucre extra-blanc, très apte à être livré tel quel à la consommation, est employé le plus souvent, concurremment avec des méthodes spéciales de travail, dont il facilite l'application, et qui permettent l'extraction, en premier jet, d'une plus grande quantité de sucre.

3. *Procédé* VERLEY. — L'agent épurant utilisé ici est l'ozone ou plutôt l'air ozonisé dans des appareils particuliers ; on sature les sirops avec ce gaz, on traite par l'acide

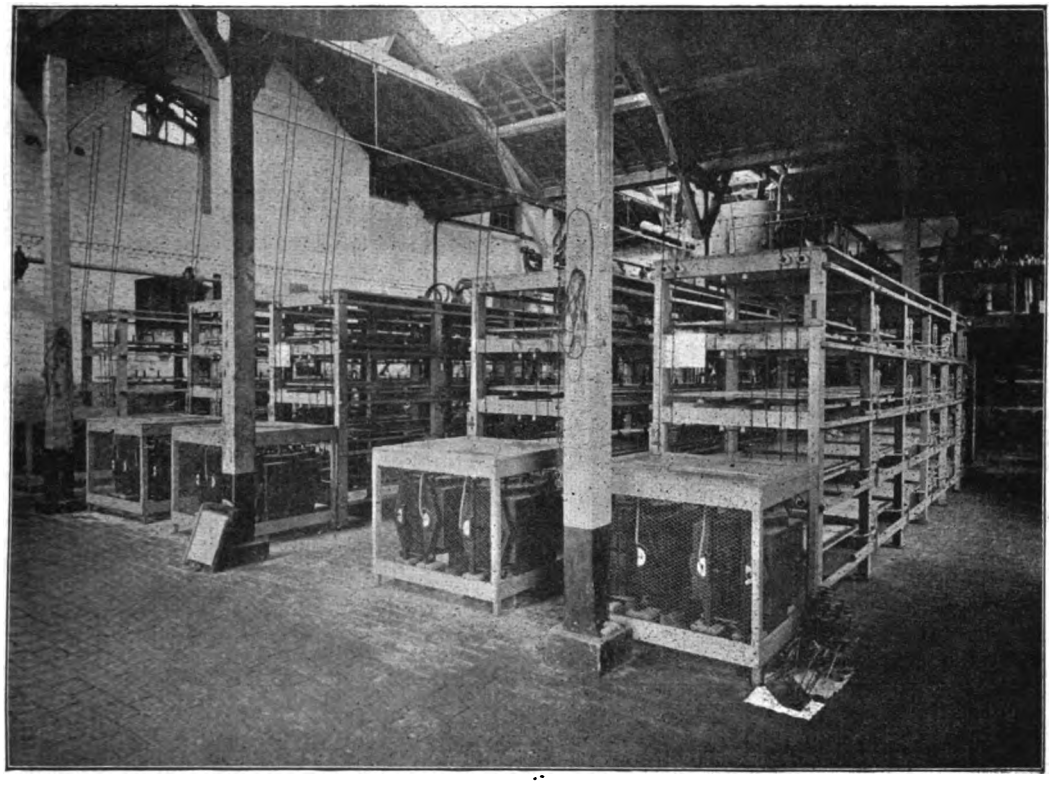


Fig. 1. — Batterie de 100 ozoneurs employée lors des essais faits à la SUCRERIE DE NOYON.

sulfureux jusqu'à obtention d'une acidité de 1gr.,50 à 2gr. par litre, on neutralise ensuite à froid par la baryte, on chauffe à 80° C, et on complète l'opération par une filtration soignée. Cette méthode est appliquée à la sucrerie de Noyon où elle donnerait, paraît-il, d'excellents résultats.

4. *Procédés électrolytiques.* — Les actions chimiques ne sont pas les seules auxquelles on se soit adressé pour l'épuration des jus de betteraves; on a voulu se servir aussi du courant électrique ; beaucoup de procédés ont été inventés dans ce but parmi lesquels il convient de citer ceux de SCHOLLMEYER-HUBER, de CHARITONENKO-BAUDRY, de JAVAUX, GALLOIS, DUPONT, de SAY-GRAMME, etc. qui, à part peut-être le dernier, ne sont pas encore d'une application courante.

5. *Méthodes diverses.* — Il existe enfin toute une série de méthodes d'épuration plus ou moins ingénieuses, basées sur l'emploi de la baryte, de la chaux et du sulfate de zinc (Défécation WACKERNIE); de la baryte et du carbonate de soude (Procédé sodo-barytique); des fluosilicates solubles (Procédé LEFRANC-VIVIEN) ; etc. Ces procédés ne sont pas entrés suffisamment dans la pratique pour que nous les résumions ici; nous aborderons donc maintenant l'étude de l'évaporation et de la cuite.

§ 4.— EVAPORATION, CUITE, TRAVAIL DES BAS-PRODUITS, TURBINAGE.

1. EVAPORATION. — En sucrerie, l'évaporation des jus et leur transformation en sirop s'effectuent toujours au moyen d'appareils à effets multiples, inventés en 1830 par RILLIEUX, mais grandement perfectionnés depuis ; ces appareils, pourtant, n'ont guère subi de modi-

Digitized by Google

fications véritablement essentielles depuis quelques années ; cependant, les travaux de Jelinek et surtout d'Horsin-Déon, ont élucidé certaines questions qui étaient restées obscures et ont permis de donner aux divers dispositifs et à leurs organes des dimensions et des proportions mieux justifiées. On s'inquiète maintenant, beaucoup plus qu'auparavant, de rechercher le meilleur mode de répartition des vapeurs dans la partie tubulaire, d'assurer à leur mouvement, dans la tuyauterie générale, le plus d'instantanéité possible ; on s'ingénie à produire une évaporation plus forte, dans le même temps, et une condensation rapide de l'eau vaporisée, soit dans la partie tubulaire de la caisse suivante, agissant comme condenseur à surface, soit dans un condenseur spécial en bout de l'appareil ; on s'attache surtout à agrandir les sections d'échappement ; de manière à restreindre les frottements.

Pour diminuer les pertes de sucre par entraînement, on a beaucoup étudié les ralentisseurs et les vases de sûreté, etc. qui complètent l'installation des chaudières à effets multiples. Dans le même ordre d'idées, on a proposé le rehaussement des calandres des diverses caisses et cette mesure, dont Horsin-Déon se montre chaud partisan, tend à se généraliser.

Les appareils évaporatoires de sucrerie sont de deux genres, horizontaux ou verticaux; les premiers sont préférés en Allemagne, en Autriche et en Russie ; les seconds sont surtout utilisés en France ; les uns et les autres ont leurs partisans, mais sans que l'accord ait pu se faire sur leurs avantages respectifs.

Au point de vue de la bonne utilisation de la chaleur et de la capacité de travail des divers systèmes on s'est ingénié à augmenter la rapidité de la circulation dans leurs organes et dans ce but on leur a adjoint des appareils spéciaux dits *circulateurs ;* on a proposé, en outre, des dispositifs, dans lesquels les jus circulent en couche mince, de manière à effectuer ce que l'on appelle l'évaporation par ruissellement, et dont il existe deux catégories : ceux à ruissellement proprement dit, c'est-à-dire, ceux sur la surface chauffante desquels le liquide se renouvelle mécaniquement et continuellement, et ceux où le ruissellement est provoqué par l'action de la vapeur formée au cours de l'évaporation.

Le premier appareil à vide et à ruissellement proprement dit qui ait fait quelque bruit est celui de Lillie, qui se composait de caisses verticales analogues à celles encore employées aujourd'hui. Le jus était reçu, au-dessus de la plaque tubulaire, sur un système distributeur qui le déversait en pluie, de sorte qu'il ne traversait les tubes qu'en faible quantité et en ruisselant. Les types les plus récents dérivent tous de celui que nous venons de décrire ; seul le distributeur a varié.

Les appareils à ruissellement du second groupe partent de l'invention de Yarian encore usitée avec succès dans l'industrie chimique dans laquelle le liquide est injecté dans les tubes d'une caisse horizontale et où son épaisseur, sur la paroi chauffée, est réglée par les bulles de vapeur qui se produisent par suite de la vaporisation de l'eau.

C'est le but que l'on se propose aujourd'hui avec les caisses ordinaires, en diminuant l'épaisseur de la couche fluide sur la plaque tubulaire et en forçant l'évaporation à se produire à l'intérieur même des tubes ; c'est le résultat qu'obtiennent Montauban et Marchandier, en introduisant dans ces tubes une tige métallique émaillée, destinée à en restreindre la section et à lui donner une forme annulaire.

Le ruissellement ainsi compris permet d'augmenter notablement la capacité évaporatoire.

Ajoutons encore que l'on a cherché à augmenter la puissance des appareils de sucrerie d'une autre manière, qui, en même temps, permet de réaliser de sérieuses économies de combustible ; on adjoint en effet maintenant aux trois, éléments constituant le triple effet ordinairement employé auparavant, une quatrième et même parfois, une cinquième et une sixième caisses, de façon à réaliser une évaporation à quadruple, quintuple ou sextuple effet ; ce sont surtout les dispositifs à quadruple effet qui prennent de l'extension.

Enfin, au point de vue de la production du vide, signalons la tendance presque générale des usines, à remplacer les pompes à air humide, par des pompes sèches, complétées par un condenseur barométrique ; ces dernières, en effet, permettent l'obtention d'un vide beaucoup plus parfait.

2. Cuite et travail des bas-produits. — Les principales transformations qui affectent actuellement le matériel des sucreries, portent surtout sur cette phase du travail, qui concerne l'extraction du sucre des jus ou sirops ; de nombreux appareils ont été inventés pour remplacer les anciennes chaudières à cuire et si, dans quelques usines, on se contente encore d'utiliser celles-ci avec quelques modifications, dans d'autres on adopte une solution plus radicale et on installe des dispositifs permettant d'obtenir en un seul jet, ou tout au plus en deux jets, la totalité du sucre extractible des sirops et de le séparer immédiatement de la mélasse. Il en résulte, que de plus en plus, on voit disparaître les

Digitized by Google

anciennes purgeries avec leur matériel encombrant et que l'on supprime ainsi le travail onéreux des emplis.

Nous allons maintenant décrire d'une manière succincte ces appareils et procédés, nous réservant de nous étendre un peu longuement sur les points les plus importants.

I. — Cristallisation en repos.

1. *Cuite* Greiner. — C'est une chaudière verticale à grande surface de chauffe; les serpentins, disposés en huit batteries dans la moitié inférieure de l'appareil, sont en fer de petit diamètre et leurs spires sont superposées; ces huit batteries sont constituées par des segments montés sur des colonnes de distribution de vapeur, de façon à restreindre le circuit et à empêcher les accumulations d'eau condensée.

2. *Cuite à lyres.* — Ces cuites sont ainsi nommées parce que leur surface de chauffe a la forme d'une lyre; elles comportent, sur la hauteur de leur calandre, une chambre de vapeur en fonte dans laquelle viennent déboucher les extrémités de tuyaux qui, faisant le tour de la chaudière, ont leur autre extrémité sortie dans une seconde chambre, accolée à la première, et dans laquelle se font les retours d'eau.

La chambre de vapeur est coupée par des cloisons et chacune de celles-ci a sa valve de vapeur particulière. La surface de chauffe de la cuite à lyres est proportionnellement un peu moins grande que celle de la cuite Greiner.

3. *Appareil automatique de* Delavierre. — J. Delavierre a voulu rendre automatique la marche des appareils à cuire ; il a trouvé une solution très élégante du problème en profitant des variations du vide au-dessus de la masse et de la pression dans le collecteur de vapeur, pour agir sur les soupapes d'alimentation de sirop et de vapeur.

4. *Appareil de* Lexa-Hérold. — C'est le type des cuites horizontales ; il se compose d'un grand coffre de 2^{m},65 de largeur, 4^{m} de hauteur, et de longueur variable ; les tubes sont horizontaux, amovibles par deux et leurs extrémités se rendent dans deux chambres de vapeur, divisées verticalement en deux compartiments, qui peuvent marcher ensemble ou séparément et qui permettent le chauffage simultané avec des vapeurs provenant du premier et du deuxième corps de l'appareil évaporatoire. De plus, la rangée la plus inférieure des tubes peut être affectée au chauffage à la vapeur directe.

5. *Conduite des appareils à cuire ; rentrée des égouts.* — Tous ces appareils dont les cuiseurs savent très vite reconnaître les défauts, avantages ou particularités et y remédier, se conduisent d'une manière analogue ; la marche des opérations, d'ailleurs, lorsqu'on cuit des sirops purs, n'a pas varié dans ces dernières années ; mais c'est là maintenant le cas exceptionnel, car, généralement, pour élever le rendement en sucre premier jet, on effectue déjà, à cette phase du travail, des rentrées d'égouts de turbinage provenant d'opérations précédentes.

La meilleure méthode pour effectuer ces rentrées d'égouts est d'introduire ceux-ci dans l'appareil lui-même ; dans ce cas, on commence par faire un pied de cuite avec des sirops purs, mais en graînant le plus abondamment possible ; puis, on continue à la manière ordinaire, jusqu'au moment où on a obtenu une quantité suffisante de masse cuite que l'on serre à 4 °/₀ d'eau ; on commence alors l'introduction des égouts, ceux-ci étant au préalable réchauffés à la température de l'opération ou à peu près ; on termine en serrant de nouveau, mais en laissant plus liquide que dans le cas du travail sans rentrées.

On ne saurait trop proscrire la marche alternative avec des sirops et des égouts ; il en est de même de l'introduction des derniers, faite autre part que dans la cuite, soit à l'évaporation, soit à la seconde carbonatation, sous le fallacieux prétexte que l'on profite ainsi d'une épuration complémentaire. En opérant de cette façon on souille des produits sains et on rend le travail plus difficile. Règle générale, pour avoir de bons rendements en un sucre bien blanc, sec, nerveux, facile à turbiner, il faut que le grain soit produit et se développe en partie dans un milieu pur ; dès que cela est fait on peut commencer les rentrées qui ne font que nourrir les cristaux déjà formés et servant de noyaux d'attraction; on n'a donc pas ainsi cristallisation dans un milieu impur, mais bien épuisement progressif de ce milieu, ce qui est bien différent.

Il est bien évident que, de toutes façons, on ne peut indéfiniment reprendre les égouts de turbinage pour les introduire dans la cuite ; il arrive un moment, variable avec la perfection du travail, où leur pureté s'abaisse suffisamment pour qu'ils deviennent inutilisables de cette façon ; on doit alors procéder à une liquidation, marcher quelque temps avec du sirop pur et cuire les derniers égouts en second jet.

II. — Cristallisation en mouvement.

La cristallisation en mouvement est surtout applicable au travail des bas-produits ou au travail mixte avec rentrées d'égouts ; elle est basée sur ce fait que par le malaxage

Digitized by Google

d'une masse cuite quelconque et la mise en suspension continuelle des cristaux, on provoque un épuisement plus rapide et plus complet de l'eau-mère. De nombreux appareils et procédés de cristallisation en mouvement ont été préconisés ; nous signalerons les principaux.

1. *Procédé* STAMMER-BOCK. — Destiné au travail des bas-produits, il consiste à réchauffer à 75°-80° C, les sirops cuits au petit filet léger et à les couler dans un malaxeur contenant une amorce, que l'on préfère aujourd'hui constituer avec du sucre cristallisé ; le malaxeur, pendant le cours de la cristallisation, est refroidi artificiellement.

2. *Procédé* HUCKE et LAUKE. — Ce procédé consiste à couler dans un malaxeur fermé des sirops a une température relativement basse, 65° environ, et amorcés préalablement, à faire le vide dans l'appareil chauffé par double-fond et à malaxer jusqu'à ce que l'évaporation et le mouvement aient amené le tout à l'état de masse cuite ordinaire.

Le malaxeur est un cylindre horizontal de $5^{m.}$ de longueur et $2^{m.}$ de diamètre, muni en son axe d'un arbre à palettes faisant deux tours par minute. Il porte un double-fond sur la moitié seulement de sa circonférence, à la partie inférieure; on fait circuler dans ce double-fond de la vapeur à 0,3 ou $0,4^{kg.}$ de pression. Le cylindre est clos et comporte tous les accessoires d'une chaudière à cuire ordinaire, vase de sûreté, etc.

On opère de la façon suivante :

On commence la cuite comme à l'ordinaire, dans l'appareil à cuire de l'usine ; quand elle est bien cristallisée, on la serre le plus fort possible, puis on la délaie avec 10 ou 12 % d'égouts et on coule dans le malaxeur dans lequel on fait le vide, on chauffe et on attend que la cuite se soit encore une fois serrée ; on continue de la même manière jusqu'au moment où l'appareil est plein, mais la dernière charge n'est pas concentrée ; on casse alors le vide et on coule aux turbines. Le tout dure de 12 à $14^{h.}$

Le succès incontestable de cette méthode est dû à l'excellent épuisement des liquides sucrés qu'elle provoque.

Ces procédés, de même que d'autres que nous ne faisons que signaler (Procédés STEFEN, RAYMAECKERS, MANOURY, ABRAHAM, etc.) empruntent à la chaudière à cuire et aux malaxeurs leurs effets respectifs de cristallisation ; il en existe d'autres que nous allons décrire et dans lesquels on cherche à accomplir tout le travail avec un seul appareil qui, dans l'espèce, est une cuite munie d'un dispositif particulier pour le malaxage.

3. *Cuite* GROSSE. — L'appareil GROSSE, appliqué pour la première fois à Venizel, est une chaudière à cuire verticale très haute, soit $4^{m.},80$ de hauteur pour $2^{m.},80$ de diamètre. A la partie inférieure sont disposés trois serpentins formant une surface de chauffe de 25^{m^2}. Au centre est placée une cheminée dans laquelle se meut un arbre vertical muni de palettes disposées en hélice et destinées à ramener d'un mouvement de progression lente vers la partie supérieure, la masse cuite de la partie inférieure.

On commence par faire un pied de cuite avec peu de vide, à 100° environ et on graîne ; puis, on alimente doucement jusqu'aux trois quarts de la cuite, en marchant liquide ; à ce moment on commence à introduire des égouts très pauvres avec lesquels on termine. Cette opération dure $24^{h.}$, et on est alors arrivé au point où commence la nutrition des grains formés et l'épuisement des eaux-mères. A ce moment, on met tout le vide sur la cuite et l'on chauffe lentement, la température de la masse n'étant plus que de 55° à 60° C, pendant $40^{h.}$ consécutives ; pendant les dernières heures on supprime entièrement le chauffage.

La masse obtenue est coulée dans un malaxeur quelconque, pour la maintenir homogène, puis turbinée.

4. *Cuite* FREITAG. — L'appareil FREITAG a beaucoup d'analogies avec celui de GROSSE ; c'est un cylindre vertical à fond conique dont le système de chauffage est tubulaire et suspendu ; au centre de cette partie tubulaire est ménagé un large tuyau, traversé par une hélice qui provoque dans la masse cuite un mouvement de haut en bas.

Au début, on charge peu la chaudière et de manière seulement à couvrir les tubes ; on cuit au filet fort, puis on fait quelques aspirations avec du sirop de bonne qualité et on forme le grain. Pendant toute la durée de l'opération, c'est-à-dire onze à seize heures, la masse est maintenue assez serrée ; lorsque l'appareil est plein, on complète le serrage, en ne laissant que 6 à 8 % d'eau et on fait couler dans un malaxeur fermé où s'effectue le refroidissement qui dure cent à cent cinquante heures.

Le procédé FREITAG est donc un procédé mixte à malaxage pendant et après la cuite.

III. — PROCÉDÉS DIVERS.

Enfin il existe des procédés dans lesquels, pour provoquer une cristallisation rapide, on ne fait pas intervenir le malaxage ; telle est par exemple la méthode préconisée par DUFAY.

Digitized by Google

1. *Procédé* Dufay. — Il a pour objet le traitement des égouts de premier jet, sans aucune opération mécanique. On cuit ces égouts comme d'habitude, on les coule dans des vases à grande surface de refroidissement pour favoriser la cristallisation rapide de la masse, on débarrasse ensuite les cristaux de leur eau-mère par égouttage naturel, et enfin, on refond le sucre dans les vases mêmes pour réintégrer le produit de cette refonte dans la circulation du jus.

On obtient, comme produits définitifs, du sucre blanc et de la mélasse épuisée.

L'apparition des divers procédés que nous venons de décrire et leur application qui semble se généraliser, caractérisent l'évolution actuelle de la sucrerie ; mais, il est encore une autre partie de la fabrication, qui, elle aussi, a reçu dans ces dernières années de notables améliorations ; je veux parler du turbinage.

2. *Turbinage.* — Lorsque la masse cuite est terminée, il s'agit de séparer le sucre cristallisé de l'eau-mère ; c'est l'affaire des turbines, dont l'installation est complétée généralement par un petit malaxeur distributeur, et qui, en principe, se composent essentiellement d'un tambour vertical en fer, percé de trous, destiné à recevoir la matière à essorer, et pouvant être animé d'une vitesse rotatoire autour d'un axe, égale à 800 ou 1200 tours à la minute. Il en existe de plusieurs modèles.

1. *Turbines à commande par le dessus.* — Le type de ces appareils est la turbine Cail, qui est surtout utilisée en France.

2. *Turbines à commande par le dessous.* — On s'en sert de préférence en Allemagne ; comme elles sont placées en porte-à-faux sur l'axe et tournent à la manière d'une toupie, elles sont sujettes à un mouvement de nutation, auquel on a dû parer par l'emploi de coussinets posés sur des ressorts.

3. *Turbines* Weston. — Enfin, nous signalerons une troisième espèce de turbine, due à Weston et dans laquelle le panier est suspendu en l'air ; le point d'attache de son axe vertical est sur l'extrémité d'un autre axe, fixe, intérieur au premier, qui porte à cet effet une pile de petits galets d'acier, parfaitement lubrifiés, percés en leur centre pour laisser passer l'arbre fixe suffisamment aminci et terminé par un doublé boulon d'arrêt. C'est sur ces galets que repose un talon intérieur de l'arbre mobile et que s'exécute toute la rotation. Les turbines Weston se répandent surtout en Russie.

On a cherché à rendre le turbinage continu; beaucoup de dispositifs ont été inventés dans ce but, mais peu ont pu s'introduire dans la pratique; seule, en effet, la turbine Sczeniowski et Pioutkowsky a survécu et semble au point.

4. *Turbine* Sczeniowski et Pioutkowsky. — Elle se compose d'un panier de forme conique dans lequel arrive la masse cuite; celle-ci s'élève peu à peu sous l'action de la force centrifuge et les grains complètement secs s'échappent par le bord supérieur; ils sont recueillis dans un collecteur animé d'un mouvement lent. Les égouts sont sélectionnés dans deux compartiments. Au-dessus du panier conique se trouve disposée une toile, de manière que la masse en turbinage soit constamment enfermée dans un espace clos à l'intérieur duquel arrive de la vapeur par un tuyau spécial.

D'après Légier[1] la turbine Sczeniowsky et Pioutkowsky peut produire de 35 à 40 sacs de sucre blanc à l'heure et à la vitesse de 500 tours.

5. *Turbine automatique* Thomas. — Ce n'est pas une turbine continue, mais elle est intéressante en ce sens qu'elle a pour but de supprimer la main-d'œuvre, en faisant automatiquement toutes les manœuvres que l'on demande ordinairement à l'ouvrier.

En effet, l'arbre de transmission et l'axe de la turbine portent une série d'organes : cames, déclics et régulateur à boule, qui font presque toutes les opérations successives du turbinage. Tout en n'étant pas continu, cet appareil résout le même problème que la turbine précédente; il écarte en effet tous soins autres que la surveillance demandée par une machine quelconque. Pour être complet, il nous resterait à parler du raffinage en fabrique, de la sucraterie, etc., mais, tout en nous faisant sortir de notre sujet, cela nous entraînerait beaucoup trop loin. Nous bornerons donc là cette Revue des perfectionnements techniques qui ont affecté l'industrie du sucre de betteraves. Ce que nous avons dit, en effet, suffit amplement pour montrer l'état actuel de cette fabrication. Nous nous proposons maintenant d'examiner, dans un prochain article, la question statistique, mais en n'insistant que sur les points principaux, le sujet ayant été traité déjà, dans la *Revue*, d'une manière très complète[2].

(*A suivre.*)

1. Légier, Manuel de la fabrication du sucre, 252.
2. Henri Decron. L'état actuel de l'industrie du sucre *R G. C.*, 1899, 1; 271-275; 6 et 1899, 1; 321-325; 7.

Digitized by Google

SUR L'ESSENCE DE FLEURS D'ORANGERS DOUCES OU NÉROLI PORTUGAL

PAR EUGÈNE THEULIER

Ingénieur Chimiste
Chef du Laboratoire de Chimie de la Maison LAUTIER fils de Grasse
(Matières premières de Parfumerie)

Cette essence a été obtenue par distillation simple des fleurs d'orangers douces sans cohobation. Elle est jaune foncé et son odeur ne rappelle en rien celle du néroli ordinaire bigarade. Ses propriétés sont les suivantes :

Densité à 23°	0,860
Pouvoir rotatoire à 23°	+ 29°30'
Ethers en acétate de linalyle	6,35 %

Avec l'alcool à 90°, elle donne un trouble soyeux, mais il n'y a pas solution.

La recherche de l'anthranilate de méthyle est restée infructueuse.

Par le froid, on obtient un dépôt assez abondant de petites lamelles cristallines, d'aspect nacré, dont le point de fusion est situé à 55°. Il est intéressant de remarquer que la paraffine que l'on retire de l'essence de néroli bigarade fond également à 55° ; ce sont probablement les deux mêmes corps. Ces lamelles nacrées se volatilisent facilement sans décomposition et sans résidu.

Après avoir séché l'essence sur du sulfate de soude, 80gr. ont été fractionnés par distillation à la pression ordinaire. Voici les résultats obtenus :

			Densité à 25°	Pouvoir rotatoire à 26°
I.	160-170°	9gr.,630	0,8617	+ 50°40'
II.	170-175°	10 ,870	0,8576	+ 48°8'
III.	175-180°	6 ,980	0,8604	+ 42°32'
IV.	180-185°	5 ,330	0,8606	+ 36°18'
V.	185-190°	3 ,170	0,8712	+ 26°
VI.	190-200°	3 ,380	0,888	+ 25°
VII.	200-210°	1 ,400		
VIII.	210-220°	1 ,610		
IX.	220-233°	1 ,800		
	Résidu	35 ,830		
		80gr.,000		

L'examen de ces nombres nous apprend tout d'abord une chose, c'est la présence d'une assez grande quantité de terpènes et de produits à points d'ébullition élevés. De plus cette essence ne renferme pas de principe prédominant, mais un certain nombre de constituants plus ou moins abondants.

Les portions I, II, III, IV sont réunies et distillées à deux reprises sur du sodium. Par fractionnement le produit se scinde en deux parties : une passant à 160-161°, possédant une densité de 0,8462 à 29° et un pouvoir rotatoire de + 63° à 29° et la seconde distillant entre 174-176° dont la densité est de 0,8406 à 28°.

La première fraction (160-161°) fut chauffée avec deux fois et demie son poids d'acide acétique cristallisable et un dixième d'acide sulfurique à 50 % pendant trois heures au bain-marie à la température de 55-60°. Après ce temps il ne reste plus que quelques traces de liquide surnageant. L'acétate formé est séparé à l'eau, lavé plusieurs fois, puis saponifié avec une solution de potasse caustique. Après évaporation de l'alcool, le résidu est repris par l'eau et il se sépare une masse solide; celle-ci, après trois cristallisations dans l'éther de pétrole, donne un produit fondant à 212° en tube scellé; nous avons donc affaire à de l'isobornéol et le produit primitif est le camphène droit liquide.

La fraction distillant à 174-176° est dissoute dans un mélange d'alcool amylique et d'éther et cette solution est versée peu à peu dans une solution éthérée de brome bien refroidie; la décoloration du brome se fait assez rapidement et après volatilisation d'une grande partie de l'éther, quelques cristaux se déposent; ceux-ci sont séparés, séchés, et après trois cristallisations dans l'éther acétique, on arrive à un point de fusion de 105°. Le deuxième terpène présent est donc le limonène droit.

Après avoir réuni les portions V, VI, VII et par un nouveau fractionnement, on obtient 4gr.,58 d'un produit bouillant entre 196-200°; sa densité est de 0,8724 à 25°, son pouvoir rotatoire, + 22°32'; son odeur rappelle légèrement celle de l'essence de coriandre. La totalité est oxydée avec précaution par le mélange chromique et le résultat de l'oxydation est agité avec du bisulfite de soude; il se forme aussitôt une combinaison cristallisée que

Digitized by Google

l'on sépare de l'essence non combinée par l'éther; puis la combinaison bisulfitique est décomposée; la partie mise en liberté donne l'odeur du citral. Elle est alors mélangée avec son poids d'acide pyruvique et le mélange est dissous dans l'alcool absolu, puis additionné de β-naphtylamine dissoute aussi dans l'alcool absolu. Après trois heures d'ébullition, on laisse refroidir le tout et il se dépose quelques petits cristaux qui sont lavés et dont le point de fusion a été trouvé de 198°,5. On a donc bien affaire à du citral et le corps primitif est du linalol droit.

A mon grand regret, je n'ai pas pu poursuivre l'étude des 35gr.,830 de résidu provenant de la distillation des 80gr. de l'essence primitive; par suite de la rupture d'un ballon tout le produit s'est perdu sans que je puisse en recueillir la moindre parcelle. Néanmoins, on peut conclure, avec certitude, pour l'essence de fleurs d'orangers douces, à la présence des constituants suivants :

1° Camphène droit liquide ;
2° Limonène droit ;
3° Linalol droit.

Grasse, Février 1902.

L'Enseignement de la Chimie à Berlin[1]

PAR M. EMILE FISCHER

Directeur de l'Institut chimique de l'Université de Berlin
Correspondant de l'Institut de France

Il sortirait du cadre de cet article de montrer toutes les découvertes qui furent faites dans les laboratoires de la Dorotheen et de la Georgenstrasse, et plus encore de rappeler les mémorables travaux scientifiques de HOFMANN, avant qu'il ne fût professeur à Berlin.

Je tiens néanmoins à rappeler en gros quelques-unes des découvertes connues du grand public, comme celle de la formaline, le représentant le plus simple d'une grande classe de composés, les aldéhydes. C'est en vain qu'on avait cherché pendant longtemps à préparer ce corps, jusqu'au jour où, par une méthode aussi simple qu'élégante, HOFMANN parvint à l'obtenir. La substance odorante des gousses de vanille, la vanilline, est, à l'heure qu'il est, grâce à la découverte de TIEMANN et de HAARMANN, un produit artificiel qui, non seulement possède toutes les propriétés du produit naturel, mais encore revient bien meilleur marché. Il en est de même du parfum de la violette préparée artificiellement sous le nom d'ionone et dont la découverte a été faite dans les laboratoires de la Georgenstrasse ainsi que la superbe matière colorante verte qui reçut de son inventeur O. DOEBNER le nom de vert malachite.

On pourrait citer de nombreux produits et bien des méthodes qui, depuis, ont trouvé leur voie dans l'industrie et que l'on doit à ces mêmes laboratoires. Mais chaque coup d'œil jeté sur la littérature spéciale de ces années nous apprend que la science pure ne fut pas oubliée non plus. Le nombre des publications provenant de l'Institut n'atteignait pas moins de 887 à la mort de HOFMANN en 1892; depuis lors quelques centaines d'autres publications sont venues s'y ajouter. Elles constituent une partie importante du périodique que publie la Société chimique allemande « les Berichte » et qui est l'organe le plus répandu de la chimie scientifique. Il convient aussi de rappeler que cette puissante Société, qui compte actuellement près de trois mille cinq cents membres, fut fondée par HOFMANN et tint ses séances pendant près d'un quart de siècle dans le premier Institut chimique, avant d'occuper son hôtel de la Siegismundstrasse : la « Hofmann Haus ». Ajoutons encore que plusieurs centaines d'étudiants, qui occupent actuellement des situations distinguées dans la science comme professeurs, ou comme directeurs et chefs d'exploitation dans l'industrie, en sont redevables au même Institut; ausi personne ne pourra mettre en doute ni la valeur, ni l'efficacité de la création de HOFMANN.

L'industrie chimique s'étant développée d'une façon prodigieuse depuis 1870, l'Institut devint bientôt trop petit pour les nombreux élèves qui se présentaient chaque année. C'est ainsi que les 70 places primitives furent portées à 85 et que cette augmentation fut encore insuffisante.

Pour remédier à cet état de choses, on inaugura, en 1883, un deuxième laboratoire de chimie qui ne put encore répondre à tous les besoins. De nombreux étudiants qui dési-

1. Pour la première partie de cet article, voyez *R. G. C.*, 1901, 4, 517.

Digitized by Google

raient faire des études de chimie durent être refusés tous les ans et les exigences toujours croissantes des recherches scientifiques ne pouvaient être satisfaites, faute de matériel. Malheureusement il ne pouvait être question d'un agrandissement dans la Georgenstrasse située au centre de la ville et entourée de constructions particulières.

A la mort de HOFMANN, en 1892, lorsqu'il s'agit de lui donner un successeur, le ministère de l'Instruction publique vit surgir à nouveau la question d'une construction nouvelle ; en effet, ce problème constituait le point capital des négociations, lorsque j'eus l'honneur d'être choisi pour occuper ces fonctions.

Mais la situation des finances de l'Etat prussien, à cette époque, ne se trouvait pas favorable et la difficulté de choisir un terrain venait s'ajouter à cet obstacle ; l'emplacement très approprié que nous occupons actuellement, l'ancien cimetière de la Charité, était aussi convoité par les établissements de la Charité qui avaient besoin d'extension.

En outre, c'est à ce moment aussi qu'il fut question de transférer en dehors de la ville, au jardin botanique de Dalhem, tous les instituts des sciences naturelles de l'Université ainsi que les amphithéâtres d'anatomie.

Je ne dissimulerai pas mon regret d'avoir vu échouer le vaste plan de M. ALTHOFF, plan qui aurait aplani toutes les difficultés que présente la grande ville à la création d'un institut chimique.

Malgré cela, la chimie a lieu d'être entièrement satisfaite de la disposition actuelle.

La situation et la grandeur du terrain qui mesure 10.400$^{m^2}$ permit d'élever une construction remplissant le but sous tous les rapports.

L'Institut de chimie actuel offre en outre l'avantage de se trouver à proximité du musée d'histoire naturelle, de l'Ecole spéciale d'agriculture et de l'Ecole des mines, des amphithéâtres d'anatomie et de la Charité, si bien que nous appartenons ici plutôt au quartier médico-naturaliste que du temps de la Georgenstrasse.

La réalisation du capital nécessaire pour la construction de l'immeuble fut plus difficile que l'acquisition du terrain. Il va de soi que l'administration des finances ne se décida à fournir des millions pour cette entreprise qu'après s'être convaincue de son utilité. On comprend le désir qu'elle exprima de savoir comment il se faisait que la maison de la Georgenstrasse que son directeur avait mise il y a trente ans, sur un pied d'égalité avec les établissements les plus parfaits du monde eût si vite vieilli. Les explications qui furent fournies, à ce sujet, par les représentants de la science n'auraient probablement pas suffi, à elles seules, à écarter toutes les hésitations. Mais la chimie théorique possède un puissant allié : l'industrie chimique, et la nouvelle construction fut décidée[1] dès qu'une députation d'industriels eut confirmé à Son Excellence von MIQUEL, que la science chimique ainsi que la pratique ont des intérêts solidaires et que l'industrie nationale rembourse, avec de beaux intérêts, toutes les sommes dépensées pour la théorie. L'administration des finances ne posa qu'une seule condition : l'Académie des Sciences renoncerait à la partie du laboratoire lui appartenant ainsi qu'à la maison d'habitation s'y rattachant et située dans la Dorotheenstrasse car on ne pouvait tirer de l'ancienne maison, qui avait une grande valeur à cause de sa situation centrale, tout le profit nécessaire qu'avec l'assentiment de l'Académie des Sciences. Comme compensation on lui offrit une surface équivalente dans les nouveaux bâtiments.

Si pénible que parût à chaque membre de la savante corporation l'abandon de cette possession presque bi-séculaire, à proximité immédiate du bâtiment académique, on n'hésita pas, néanmoins, à accepter les offres du gouvernement afin de venir en aide à la Chimie, comme on l'avait déjà fait si souvent jadis De cette manière, l'Académie est devnue notre co-propriétaire. Un quart environ du terrain lui appartient, avec la maison du directeur et la partie du laboratoire qui contient les salles de travail du directeur et du professeur-adjoint, et si jamais l'union qui règne en ce moment venait à se rompre, il n'y aurait qu'un léger changement à faire subir aux conduites de gaz et d'eau pour livrer au chimiste académique une demeure et un laboratoire indépendants de l'Institut universitaire.

1. La ligue pour la protection de l'industrie chimique, dont font partie presque toutes les fabriques importantes d'Allemagne, avait décidé, sur la demande de quelques-uns de ses membres de Berlin, de discuter à l'Assemblée générale qui se tint à Eisenach, en septembre 1896, la question de l'enseignement de la chimie aux écoles supérieures prussiennes et l'installation de ces dernières.

Comme suite de ces délibérations elle adressa à l'administration prussienne de l'Instruction publique et des Finances, une requête aux fins de remédier à cet état de choses, elle exposa en même temps le grand intérêt de l'industrie à l'amélioration des instituts et au perfectionnement de l'enseignement universitaire. En outre, afin de donner plus de poids à la requête écrite par des représentations orales, elle envoya à Berlin, en octobre de la même année, une délégation composée du président conseiller du commerce, le Dr J. F. HOLTZ, et des membres du comité, députés au Landtag, les Dr H. BOETTINGER ; le directeur de fabrique, Dr G. KRAEMER, et le directeur professeur Dr A. LAUBENHEIMER.

Digitized by Google

Grâce à la généreuse donation faite par l'Académie, en novembre 1896, le dernier obstacle se trouvait écarté et depuis lors les administrations de l'instruction publique, des finances et des travaux publics rivalisèrent de zèle.

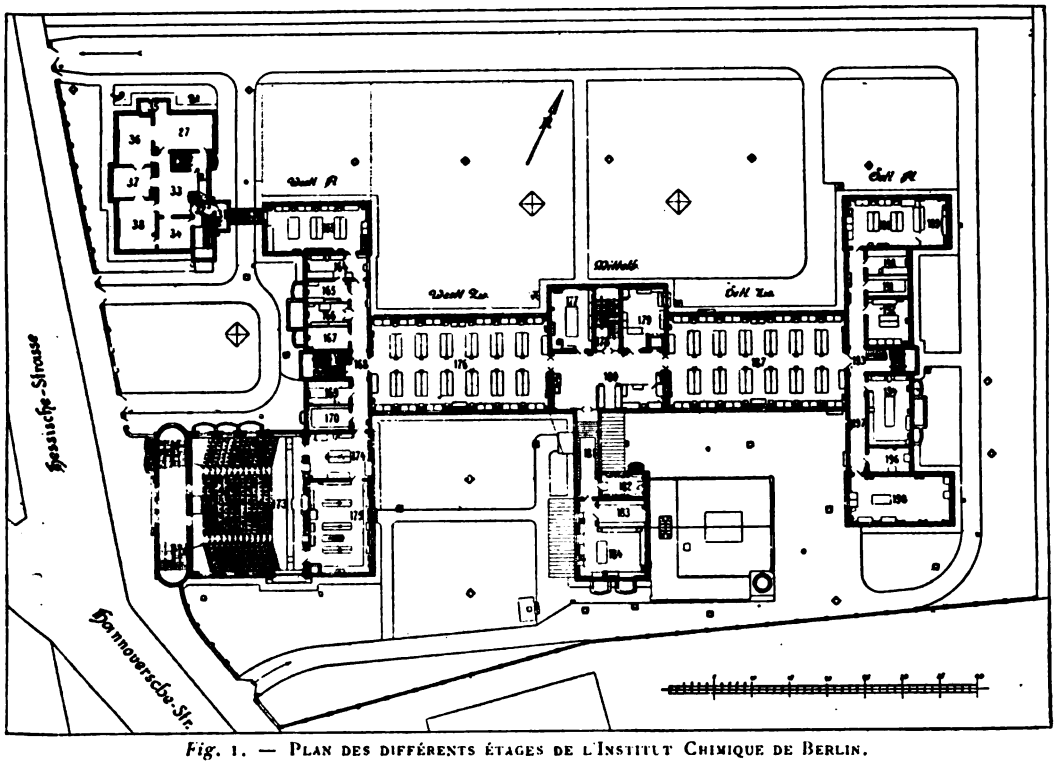


Fig. 1. — Plan des différents étages de l'Institut Chimique de Berlin.

Salles n°	Rez-de-chaussée.	1er étage. *Aile Ouest.*	2e étage.
163, 164	Pyrochimie, Métallurgie, Chauffage de longue durée, II.	Laboratoire du Directeur.	Laboratoire du IIe Professeur.
165, 166	Chauffage de longue durée I.	Chambre des balances du Directeur et Salle d'optique n° 1.	Salle d'optique II et Balances IV.
167	Tubes scellés I.	Bureau du Directeur.	Tubes scellés V.
169	Entrée.	Tubes scellés III.	Balances V.
170	Bureau de l'Inspecteur principal.	Balances I.	Bureau des Privat-Docenten.
173	Appartement de l'Inspecteur principal et des assistants; W. C.	Grand amphithéâtre avec vestiaire.	Tribunes du Grand Amphithéâtre.
174, 175	Photochimie. Entrée et habitation des préparateurs.	Salle de préparation du cours et collection.	Amphithéâtre II et sa salle de préparations.
		Bâtiment intermédiaire Ouest.	
176	Calorimétrie, Analyse des gaz, Microscopie, Chimie physiologique, Chambre stérile, Machine à glace, Loge du concierge, Chambre de bains.	Salle I (Chimie organique).	Salle III (Chimie minérale).
		Bâtiment central.	
177	Portier et entrée.	Bibliothèque.	Chambre à hydrogène sulfuré.
179	Magasin I.	Distribution I.	Distribution II.
180	Vestiaire.	Salle commune et pour les garçons.	Salle commune et pour les garçons.
182	W. C.	W. C.	W. C.
183, 184	Technicum.	Balances II et Combustions I.	Electrolyse et Amphithéâtre III.
		Bâtiment intermédiaire Est.	
187	Magasins, Machines diverses, Ateliers, Electrochimie.	Salle II (Chimie organique).	Salle IV (Chimie minérale).
		Aile Est.	
188, 189, 190	Habitation des employés.	Laboratoire du chef de travaux et tubes scellés IV.	Analyse volumétrique, spectrale et des gaz.
191	Collection.	Balances III.	Chalumeaux.
192	Chauffage de longue durée III.	Chambre du préparateur.	Balances VI.
194	Tubes scellés et forge.	Combustions II.	Laboratoire du Chef de travaux.
196, 198	Habitation des mécaniciens.	Chimie physique.	Salle de préparations.

Tout l'honneur en revient donc à MM. le Directeur du Ministère Althoff, les conseillers intimes, le Dr Naumann, Thür et Emmerich qui ont droit à la reconnaissance de la science.

Au point de vue de l'exécution, il va de soi que l'expérience acquise, lors de la cons-

Digitized by Google

truction d'autres laboratoires universitaires ou industriels, fut mise à profit, dans la mesure du possible.

J'avais eu moi-même, il y a déjà dix ans, à l'occasion de la nouvelle construction chimique de Wurzbourg à m'occuper de questions semblables, et depuis lors je n'avais laissé échapper aucune occasion d'acquérir de nouvelles connaissances en visitant d'autres instituts ou des établissements industriels. Mais la technique actuelle de la Chimie a atteint un tel développement même pour les besoins d'un Institut scientifique, et est si variée, que c'est à peine si un seul homme peut parvenir à choisir partout ce qui répondra le mieux au but proposé.

A cette occasion, je citerai MM. les professeurs S. Gabriel, C. Harries et O. Piloty nommé sur ces entrefaites à Munich, puis MM. les docteurs F. Lehmann et O. Ruff qui portèrent le plus vif intérêt à l'organisation intérieure de l'établissement et contribuèrent à la réussite de l'œuvre par leur énergique concours.

Mais le profit qui en résultera pour la science et l'enseignement sera-t-il en rapport avec la grosse somme de 2.100.000 fr. en chiffres ronds qui a été sacrifiée? Je devine cette question chez nombre de lecteurs, et comme elle intéresse en même temps la responsabilité de celui qui a été placé à la tête de l'Institut, qu'il me soit permis de réagir contre le doute qu'elle émet.

Etant données les brillantes découvertes faites jadis dans de modestes laboratoires de chimiste, on entend fréquemment exprimer l'opinion qu'il pourrait en être de même aujourd'hui et que ce qui importe, c'est plutôt l'esprit ingénieux du chimiste que les dispositions mises entre ses mains. Le plus beau laboratoire, c'est évident, demeurera stérile, sans les hommes nécessaires, mais ne faut-il pas appliquer cette appréciation à toutes les institutions humaines! Cependant, celui qui s'imagine qu'on pourrait encore, de nos jours, travailler aussi simplement qu'il y a cinquante ans, oublie que la science ressemble à un organisme vivant qui au degré supérieur de l'évolution doit être autrement nourri et plus abondamment que dans l'adolescence. J'ai eu, malheureusement, à faire cette expérience sur moi-même et j'ai dû sacrifier un temps précieux, et compromettre ma santé, lorsque j'ai quitté — pour les Instituts, défectueusement pourvus d'Erlangen et de Wurzbourg — le laboratoire de Munich, si parfaitement installé, qui fondé en 1875-77 par mon maître A. v. Bayer, servit de modèle à la plupart des constructions ultérieures.

Afin de montrer également l'opinion des anciens maîtres sur cette question, je veux citer ici un épisode de ma vie.

Robert Bunsen a brillé tout particulièrement, parmi les grands hommes de notre science, par des découvertes importantes faites avec des moyens simples et on aurait pu croire qu'il était opposé aux exigences de la jeune génération. L'expérience m'a convaincu du contraire. Lorsqu'il y a onze ans, je fus appelé à lui succéder et lui parlai, dans un long entretien, des exigences modernes pour un Institut, il me déclara, avec un ton de conviction absolue, qu'on devait à sa science de se préoccuper de la création de ressources matérielles aussi abondantes que possible; il pensait de même dans son jeune âge. Lors de sa nomination à Heidelberg, il força la main au gouvernement badois par les représentations les plus pressantes, allant jusqu'à menacer de sa démission si on ne lui accordait la construction d'un laboratoire répondant à toutes les exigences de l'époque. Mais arrivé à l'âge où il avait pour ainsi dire renoncé aux recherches, il économisait sur son budget, dans le but d'en faire profiter son successeur[1].

C'est cet exemple de Bunsen qui m'a guidé dans toutes les négociations ultérieures relatives aux nouveaux laboratoires de Wurzbourg et de Berlin et décidé à maintenir les prétentions justifiées de la Chimie.

L'autre question qui se pose est de savoir s'il n'est pas préférable de construire plusieurs instituts, ayant chacun son directeur, plutôt que d'accabler un seul homme de tout le poids d'une aussi importante direction.

J'ai déjà prouvé, par l'exemple de Mitscherlich et H. Rose, qu'on peut différer d'opinion sur cette question; de même actuellement et d'après le précédent de Rose, il ne manquerait pas de savants qui parleraient en faveur de la décentralisation[2].

Il eût donc été impardonnable de ne pas examiner l'autre manière de voir avant d'entreprendre la construction. C'est ce qui a été fait lors des délibérations que nous avons eues avec l'Administration de l'Instruction publique, et je ne considère pas comme superflu de fournir ici les raisons qui nous ont décidés en faveur de la construction d'un seul Institut.

Si l'on tenait à rester fidèle à ce principe, que le Directeur de l'Institut doit seul donner l'enseignement pratique, le nombre des étudiants ne devrait, en aucun cas, dépasser 50.

1. Cela a eu lieu, en effet, lorsque Victor Meyer, en automne 1889, prit possession de la chaire de Bunsen.

2. Voyez W. Lossen: Ausbildung und Examina der Chemiker, Heidelberg, 1897, chez G. Köster; puis E. Erlenmeyer, Bemerkungen über Examina und Ausbildung der technischen Chemiker. Heidelberg, 1898, chez G. Köster.

Digitized by Google

Afin de satisfaire aux besoins de notre Université, il aurait fallu construire cinq nouveaux laboratoires et pour les installer d'après les exigences modernes, on aurait dû dépenser une somme double de celle qui a été nécessaire pour le grand Institut. En outre, il en serait résulté toutes sortes de difficultés pour le personnel enseignant, relativement à la distribution des cours, des examens, etc. Il est également permis de douter que la Faculté de philosophie (sciences naturelles) aurait fait bon accueil à la nomination de quatre nouveaux professeurs de chimie. Même en ne considérant que l'intérêt des recherches scientifiques pour lesquelles on exige, avec raison, la plus grande indépendance possible, un éparpillement exagéré des moyens n'est nullement désirable, éparpillement qui, à mon avis, est déjà poussé trop loin dans les Universités allemandes. Ce n'est pas sans motif qu'on adresse à la majeure partie des laboratoires universitaires le reproche de favoriser trop exclusivement la chimie organique et on peut dire de même que dans la plupart des écoles polytechniques, la corrélation intime de notre science avec la biologie fait défaut. Cet état de choses n'incombe pas au corps enseignant mais provient plutôt des circonstances, ou de l'organisation trop exclusive qui résulte du manque de ressources.

Loin de moi la pensée de regarder comme superflus, à cause de l'évolution actuelle de notre science, les instituts spéciaux des diverses branches de la chimie pure et appliquée, surtout pour une grande Université comme celle de Berlin. Néanmoins, ce serait une grave erreur que de se déclarer satisfait, et de négliger le laboratoire où la science doit être enseignée comme un tout homogène. De cette façon, le tout homogène serait sacrifié au profit des différentes parties. Dans le but de prévenir une telle éventualité, il serait plutôt nécessaire d'accorder à la chimie générale, qui doit rester la base de l'enseignement, une place plus importante eu égard au rapide développement de ses applications, et doter ses instituts de manière à ce que non seulement tous les problèmes de la chimie inorganique et organique puissent y être étudiés, mais encore qu'on puisse y expérimenter en principe l'application des nouvelles méthodes, aux branches spéciales.

L'expérience nous apprend en effet que c'est précisément les liens unissant le centre aux parties périphériques de la science qui se font attendre durant des années parce que les instituts actuels n'offrent pas à la chimie générale la possibilité d'exécuter l'expérience principielle.

C'est en partant de ce point de vue qu'a été construit le nouvel Institut avec son ensemble complexe de locaux, appareils et machines. Je ne doute pas que toutes ces installations ne soient mises immédiatement à profit et ne portent bientôt des fruits; car les chimistes de valeur se rencontrent à Berlin en plus grand nombre que dans une petite localité, et que ces derniers demandent à exercer leur activité dans les parties les plus diverses de notre science. Ils trouveront dans cet Institut un centre naturel de leurs intérêts et auront aussi l'avantage de pouvoir se donner mutuellement, en ce qui regarde le côté expérimental, une émulation scientifique générale, qui manque dans les Instituts spéciaux.

Même je ne regarde pas comme impossible la visite de collègues faisant partie d'Instituts moins bien dotés et désireux d'utiliser nos installations durant les vacances, de même que l'Institut physico-technique de Charlottenbourg a pu rendre de grands services à de nombreux physiciens.

Pour une pareille utilisation de notre Institut, il est indispensable de maintenir une organisation aussi indépendante que possible, la direction devant se restreindre à procurer des moyens de travail et à maintenir de bons rapports entre tous les membres.

Chez nous, l'exploitation en grand, contrairement à ce qui a lieu dans l'industrie, ne peut prospérer que lorsque le talent et le travail individuels arrivent à un libre développement. Bien entendu cela n'exclut pas l'association des membres de l'Institut, en vue de la résolution de problèmes importants. Mais la façon toute spontanée dont elles devront prendre naissance est déjà elle-même un sûr garant du maintien de l'esprit corporatif scientifique.

Si donc, il fallait que je caractérise la situation créée à chacun dans cet Institut, j'appliquerais la devise : « Penser séparément et travailler en commun. »

Il n'en est pas de même de l'enseignement auquel sont consacrés deux tiers environ de la maison. Là un plus grand nombre de professeurs et une organisation déterminée sont nécessaires. Mais l'organisation de diverses sections avec des chefs spéciaux qui ont une situation aussi indépendante que possible, non seulement décharge le Directeur de l'Institut, mais bannit encore tout esprit de routine.

Et si jamais le besoin d'une décentralisation plus grande se faisait sentir, il serait possible d'y satisfaire, parce que l'Institut peut être divisé, sans difficulté, en deux ou quatre parties indépendantes, qui n'auraient plus de commun que des canalisations de gaz, d'eau, de chauffage, etc.

Pour toutes ces raisons, je crois pouvoir avancer, sans crainte d'être démenti, que ce nouvel Institut n'est actuellement dépassé par aucun Institut similaire du monde entier, sous le rapport de la variété et de la richesse des moyens dont il dispose. Je pense qu'il nous revaudra les sacrifices accomplis sous différentes formes, et qu'il suffira pour un grand nombre d'années encore aux besoins de notre science qui progresse rapidement.

Digitized by Google

BIBLIOGRAPHIE

CHIMIE ET PHYSIQUE THÉORIQUES

L'influence de l'alcool et du tabac sur le travail; Ch. Ferré, médecin de Bicêtre. In-8, 31 p. avec fig. Evreux, impr. Hérissey. (S. M.).

Traité de bactériologie pure et appliquée à la médecine et à l'hygiène; P. Miquel et R. Cambier, directeur et sous-directeur du laboratoire de bactériologie de la ville de Paris. In-8, xv-1.060 p. avec fig. Paris, impr. Capiomont et Cie; libr. Naud. (1902.)

Uebungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Praeparate. (Exercices pour la préparation de produits chimiques par l'électrolyse); docteur Karl Elbs, Professeur et Directeur du laboratoire de chimie physique et organique de l'Université de Giessen. 1 vol. in-8° avec figures, de 100 pages, cartonné toile; prix: 4 mk. lib. Wilhelm. Knapp, de Halle s/S. (1902).

Ce petit volume vient à son heure; l'électrochimie se développe de plus en plus et il est naturel que l'on songe à faire pour cette branche de nos connaissances, ce que l'on a fait antérieurement pour la chimie minérale et surtout pour la chimie organique. Tous les organistes français ont entre les mains le petit traité de MM. Armand Gautier et Alvahary ou celui de MM. Dupont et Freundler. En Allemagne, il existe un nombre plus grand encore de ces traités de recettes chimiques, citons ceux d'Emile Fischer, de S. Lévy (traduit en français), de Erdmann, de Gattermann, etc.

M. Elbs a cherché à faire de même pour l'électrochimie. Tout d'abord une introduction de 17 pages indique les sources d'électricité utilisables au laboratoire, les couplages à employer, les résistances et les appareils de mesure, puis les bacs électrolytiques.

La partie spéciale, qui comprend 83 pages, est divisée en deux parties inégales: l'une contient 13 exemples de réactions électrolytiques se rapportant à la chimie minérale, et l'autre 25 exemples de préparation de composés organiques.

Voici la liste des corps préparés par l'élève :

Chimie minérale : 1° L'anode ne participant pas à la réaction : Acide chromique; hypochlorite de soude; chlorate de potasse; chlorate de soude; bromate de potasse; bromate de soude; iodate de potasse; perchlorate de potasse; persulfate d'ammoniaque. 2° L'anode participant à la réaction; Oxydes cuivreux et cuivrique; céruse; disulfate de plomb; séparation du cuivre dans le laiton.

Chimie organique : 1° Electrolyse d'acides organiques. Préparation de l'éthane avec l'acétate de soude; de l'éthylène avec le propionate de soude; de l'éther trichlorméthylique; de l'acide bichloracétique; de l'adipate diéthylique avec l'acide succinique; 2° Réductions électrochimiques. Préparation de l'aniline; du p-aminophénol; de l'acide p-aminophénolsulfonique; de la benzylidène phénylhydroxylamine; de l'azoxy-m-xylène; du m-dichlorazoxybenzène; du p-azoxyanisol; de l'azoxybenzène, de l'azobenzène, de l'acide m-azobenzoïque; du m-diaminoazobenzène, de l'hydrazobenzène; de la benzidine; du m-diaminohydrazobenzène; de la m-diaminobenzidine; de l'acide benzidine-m-disulfonique; de la p-phénylènedamine; du p-aminophénol; de la phényl-tolylpinacone; du benzhydrol; de la désoyxcaféine; 3° Oxydations électrochimiques: préparation de l'iodoforme et de l'alcool p-nitrobenzylique.

On voit par ces quelques exemples de préparation à quels usages divers peut servir le courant électrique dans le laboratoire du chimiste.

Ajoutons en terminant que le petit traité de M. Elbs est présenté sous un très élégant cartonnage style moderne qui fait honneur à la maison W. Knapp.

George F. Jaubert.
Docteur ès sicences.

Die physikalischen und chemischen Methoden der quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen. Les méthodes physiques et chimiques pour la détermination quantitative des combinaisons organiques; par le Dr Wilhelm Vaubel, privat docent à l'Ecole technique supérieure de Darmstadt. In-8, 2 vol. de 1123 p. avec 85 fig. Berlin, lib. Julius Springer. (1902.)

Le premier volume est consacré à l'exposé des méthodes physiques, le second à celui des méthodes chimiques. Nous trouvons traités dans le tome 1 : Détermination des points de fusion et de solidification, des points d'ébullition et des tensions de vapeur, des poids spécifiques; méthodes de dissolution et d'extraction, de précipitation; application de la capillarité à l'analyse; détermination de la viscosité, de la conductibilité électrique, indices de réfraction; Colorimétrie; spectrocolorimétrie; essai des colorations; activité optique; chaleurs de combustions; thermochimie (détermination des

Digitized by Google

chaleurs de réaction); détermination des points d'inflammation des matières combustibles.

Dans chacun de ces seize chapitres on a établi un très grand nombre de subdivisions et dans chacune d'entre elles on a choisi des exemples pratiques s'appliquant à des déterminations utiles à connaître. Ainsi voici comment est divisé le premier chapitre:

1° *Point de fusion dans ses rapports avec la constitution* A. De deux isomères, celui qui a une structure moléculaire symétrique a le point de fusion le plus élevé. B. La fusibilité est d'autant plus faible que le carbone est plus ramifié. C. Le point de fusion, dans les séries homologues, s'élève avec le poids moléculaire. D. Les composés saturés fondent généralement plus bas que les combinaisons non saturées. E. Vient-on à remplacer un atome d'hydrogène par un atome d'un halogène, le point de fusion s'élève si la symétrie moléculaire n'est pas détruite; ordinairement les dérivés chlorés fondent plus bas que les dérivés bromés correspondants et ces derniers plus bas que les dérivés iodés. F. L'introduction d'un groupe hydroxyle, aux lieu et place d'un atome d'hydrogène, élève le point de fusion; le même fait se reproduit quand on opère le remplacement avec un groupe amidogène ou un groupe nitré. G. La fusibilité diminue quand on remplace deux atomes d'hydrogène, liés à un atome de carbone, par de l'oxygène, de même quand le remplacement de trois atomes d'hydrogène, dans les mêmes conditions, a lieu par un atome d'azote. H. Le point de fusion s'abaisse quand on remplace un atome d'un groupe hydroxyle ou amidogène par un groupe méthyle. I. Le groupe carboxyle élève la fusibilité. Les amides ont surtout un point de fusion plus élevé, par contre les éthers, suivant la règle H, fondent plus bas. K. Le point de fusion monte des corps nitrosés aux corps azotés et recommence à monter jusqu'aux corps amidés.

2° *Considérations sur les points de fusion différents (Cas des isomères).*

3° *Points de fusion et de solidification des mélanges.* Examen de mélanges, cas de composés droits et gauches, racémiques et pseudo-racémiques.

4° *Elévation du point de fusion sous l'influence de la pression.*

5° *Le thermomètre.*

6° *Mode opératoire pour la détermination du point de fusion.* Méthodes diverses.

7° *Détermination concernant les graisses.*

8° *Détermination dans les graisses animales.*

Chacun des chapitres suivants est traité avec les mêmes détails, d'abord on trouve les considérations entre la propriété physique examinée et la constitution, puis l'exposé des méthodes avec leur application à des cas déterminés. Nous rencontrons par exemple, à propos de l'emploi des alcalis comme dissolvants, la séparation des dérivés sulfonés ortho et méta de la paratoluidine, la reconnaissance et la détermination du coton, de la soie et de la laine dans les tissus. La précipitation amène à considérer les divers cas suivants : précipitants indifférents (application à la détermination de la paraffine dans les pétroles), emploi des acides (précipitation fractionnée), emploi des alcalis et des réactifs basiques, des terres alcalines et de leurs sels, des sels métalliques (zinc, plomb, cuivre, mercure, argent, platine), des acides phosphorique, phosphotungstique et phosphomolybdique, etc. La colorimétrie nous conduit à la description de nombreuses méthodes de détermination de corps organiques. La calorimétrie est traitée avec grands détails ainsi que les déterminations thermochimiques.

Le tome II débute par l'exposé des méthodes de dosage du carbone, de l'hydrogène et de l'azote (procédé de Will et Varrentrapp, de Dumas, de Kjeldahl). Puis viennent les dosages des halogènes (procédé de Carius, fusion, traitement à la potasse alcoolique et à l'azotate d'argent alcoolique, procédés de Vaubel, de Hempel et Scheffler pour la détermination du fluor). A côté de ces descriptions concernant des processus théoriques, nous trouvons des applications telles que : détermination du pouvoir calorifique, de l'urée, de la créatinine, de la caséine dans l'urine, de la protéine, de l'albumine dans le lait, de la gélatine, l'analyse des dents. Les déterminations du soufre et du phosphore font suite aux chapitres précédents.

Ceci posé, l'auteur entre dans l'examen approfondi de méthodes générales. Nous rencontrons comme titres des chapitres suivants : Distillation et évaporation; purification; acidimétrie; alcalimétrie (applications à la détermination du formaldéhyde, de l'alcool méthylique, de l'aldéhyde, des bases pyridiques); saponification (indices de saponification); acétylation (détermination de la glycérine, de l'huile de fusel, du menthol, de l'alkylaniline); benzoylation; bromuration (additions et substitutions, indice de brome); ioduration (additions et substitutions, indice d'iode); diazotation; formation des azoïques; condensation avec la phénylhydrazine; condensation des aldéhydes avec les phénols; condensations des aldéhydes avec les amines; décomposition par les acides; formation des dérivés nitrosés; traitement par l'acide azotique; oxydation par l'acide arsénique; oxydation par l'acide sulfurique; oxydation avec les combinaisons oxygénées des halogènes; oxydation par l'acide chromique; oxydation par

Digitized by Google

le permanganate ; oxydation avec la liqueur de FEHLING et les combinaisons du cuivre ; oxydation avec les composés mercuriques ; oxydation par l'azotate d'argent ; oxydation par les sels de platine et d'or ; réduction par les sulfites et hydrosulfites ; réduction par le chlorure de zinc ; méthode de dosages au moyen des ferments ; méthode de détermination de l'antitoxine.

Ce compte rendu, forcément rapide vu l'étendue du sujet traité, laissera voir au lecteur l'abondance des matières traitées. Tous ces chapitres contiennent de nombreuses déterminations toutes bien choisies et qui contribuent à faire de ces deux volumes un ouvrage intéressant et bien documenté.

A. GRANGER,
Docteur ès sciences.

CHIMIE ET PHYSIQUE INDUSTRIELLES

La Chimie alimentaire dans l'œuvre de Parmentier; A. BALLAND, pharmacien principal de 1re classe au laboratoire des expertises du comité de l'intendance. In 8, XI-448 p. avec portrait. Corbeil, impr. Crété ; Paris, lib. J.-B. Baillière et fils. (1902.)

Les moteurs hydrauliques actuels; Jacques BUCHETTI, ingénieur civil, ex-professeur suppléant à l'Ecole centrale de Paris. (2e édition.) Deuxième partie : Construction. In-4, II-91 p. avec 96 fig. Angers, impr. Burdin et Cie ; Paris, l'auteur, 92, boulevard Saint-Germain. (1902.)

Nouvelle méthode de dosage des principaux éléments actifs fertilisants du sol (chaux, acide phosphorique, azote, potasse); Ed. CROUZEL, pharmacien, ancien préparateur de chimie. (2e édition.) In-18 jésus, 24 p. Châteauroux, impr. Langlois et Cie ; Paris, Société d'éditions scientifiques et littéraires, 4, rue Antoine-Dubois. (1902.)

Formulaire de l'électricien ; E. HOSPITALIER, ingénieur des Arts et Manufactures, professeur à l'Ecole de physique et de chimie industrielles de la ville de Paris. (19e année 1902.) In-16, VIII-560 p. avec fig. Paris, impr. Lahure ; lib. Masson et Cie. (1902.)

Traité élémentaire et pratique de botanique agricole, contenant aussi les notions sur les sols agricoles, les engrais, les procédés culturaux, les soins à donner aux plantes, à l'usage des candidats au certificat d'études supérieures de botanique agricole (licence ès sciences), des élèves de l'Institut national agronomique, des écoles d'agriculture, des agriculteurs et horticulteurs ; Paul PARMENTIER, docteu ès sciences, professeur-adjoint de botanique agricole à la Faculté des sciences de Besançon. In-18 jésus, 841 p. avec 442 fig. Évreux, impr. Hérissey ; Paris, lib. Doin. 7 fr. (1902.)

Geschichte der Metalle Histoire des métaux ; par le Dr Adelbert ROESSING de Brunswick. In-12 de 274 p. Berlin, lib. Léonhard Siméon. (1901.)

Cet ouvrage est laréunion d'une série de monographies consacrées chacune à un métal différent. Une introduction nous rappelle d'abord le rôle restreint des métaux dans l'antiquité, puis nous fait assister à la découverte des métaux communs inconnus des anciens et nous trace rapidement le développement progressif que prend l'usage des métaux dans la civilisation. Quelques mots sont consacrés à l'histoire de l'exploitation des mines et de la métallurgie.

Chaque métal forme un chapitre à part et l'auteur a adopté pour chacune de ces monographies une disposition identique. En quelques lignes sont décrites les principales sources naturelles du métal considéré dans le règne minéral, le règne végétal et le règne animal, puis sont énumérés avec leurs noms minéralogiques et leurs formules chimiques les différents composés du métal décrit. La description des procédés métallurgiques vient ensuite et il est particulièrement intéressant de pouvoir suivre les transformations successives, nécessitées par les circonstances des divers procédés. Certains corps, l'aluminium par exemple, ont eu au début des emplois des plus restreints par suite des difficultés que présentait leur préparation, et ce n'est que plus tard, dans des temps très rapprochés de nous, que des perfectionnements successifs ont permis une fabrication moins coûteuse. Grâce au tableau, qui termine chaque monographie et qui nous donne les variations de prix subies par chaque métal, il nous est facile de nous rendre compte de la marche des industries concernant les métaux usuels. Pour les métaux rares ces documents ne sont pas dénués d'intérêt, quoique cependant quelques-uns d'entre eux ne doivent présenter qu'une certitude relative. Il est certain, que pour fixer le prix du kilogramme de baryum à 12.500 francs en 1873 et à 6.250 francs en 1895, l'auteur n'a pas dû trouver des renseignements nombreux et précis.

En résumé dans ce volume on trouve beaucoup de renseignements que, sans lui, on aurait grand'peine à se procurer.

A. GRANGER.
Docteur ès sciences.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF.

Digitized by Google

ANALYSE ET COMPOSITION DES VINS DE LIQUEUR

PAR M. X. ROCQUES

Chimiste expert des Tribunaux de la Seine

On a publié de nombreux et importants travaux sur les vins, mais on ne trouve dans la littérature scientifique que très peu de travaux concernant les vins de liqueur. Ceux-ci offrent cependant aux chimistes des sujets de recherches fort intéressants. J'ai eu l'occasion depuis une dizaine d'années d'étudier la préparation des vins de liqueur en Tunisie et de m'occuper des modes de vinification adoptés en Espagne, en Portugal et en Italie pour la préparation des Madère, Malaga, Porto, Marsala, etc.

J'ai été conduit ainsi à faire un grand nombre d'analyses de ces vins, et j'ai pensé que l'ensemble de ces résultats analytiques pourrait présenter quelque intérêt pour les lecteurs de la *Revue Générale de Chimie*. La question présente d'ailleurs un certain intérêt d'actualité, car la Chambre des Députés et le Sénat viennent de voter une loi sur les mistelles étrangères [1], et il est intéressant d'examiner dans quelle mesure les chimistes appelés à expertiser ces vins pourront caractériser les mistelles et les différencier des vins de liqueur.

Définition. — On appelle vins de liqueur des vins dont la richesse alcoolique et saccharine sont bien supérieures à celle des vins de consommation courante. Ce sont des vins de luxe ou de dessert. Ils ne sont pas obtenus comme les vins proprement dits, « uniquement par la fermentation du jus de raisin frais » [2].

Voici comment on peut les classer d'après leur mode de fabrication :

CLASSIFICATION.

1° *Vins doux mutés à l'alcool.* — On les obtient en ajoutant de l'alcool au moût *immédiatement* après l'extraction de celui-ci. La totalité de l'alcool de ces vins provient donc du vinage. Les *mistelles* sont obtenues de cette façon.

2° *Vins doux semi-mutés.* — Ils diffèrent des précédents en ce qu'une partie de leur alcool provient de la fermentation du moût, l'autre partie ayant été ajoutée pour arrêter cette fermentation et porter le titre alcoolique à 15° environ.

Pour préparer ces vins on emploie des raisins aussi sucrés que possible; afin d'augmenter leur richesse saccharine on les laisse partiellement se dessécher sur les ceps.

3° *Vins doux passerillés.* — Ces vins sont préparés avec des raisins très riches en sucre. Le raisin destiné à les préparer est passerillé, c'est-à-dire desséché soit sur le cep, soit au soleil, soit dans des locaux spéciaux, soit au four, Le moût très sucré est abandonné à la fermentation; on obtient ainsi un vin ayant de 13 à 15 % d'alcool, tout en conservant encore une forte proportion de sucre. On n'alcoolise pas ces vins.

4° *Vins mutés avant la fin de la fermentation.* — Ces vins sont obtenus en ajoutant de l'alcool après la fermentation tumultueuse, lorsque le moût contient encore une certaine quantité de sucre. Le *Porto* est le type de ces vins.

5° *Vins secs.* — Ces vins de liqueur, dont le *Xérès* est le type, sont complètement fermentés. Ils ne diffèrent des vins ordinaires que par les vinages qu'on leur fait subir et par les soins qu'ils reçoivent pour assurer leur vieillissement.

6° *Vins à base de vins secs.* — Le *Madère*, le *Marsala* sont à base de vins secs analogues au *Xérès*, mais ils sont mélangés à des vins doux avant d'être livrés à la consommation.

7° *Vins cuits.* — Enfin, on peut faire une classe spéciale des vins, tels que le *Malaga* brun, dans lesquels entrent des moûts cuits et caramélisés.

Etant donné le mode de préparation des vins de liqueur, on voit que l'analyse doit porter principalement sur les points suivants :

a) Proportions d'alcool et de sucre.

1. Voici le texte de cette loi :
Les mistelles étrangères acquitteront à leur entrée en France et en Algérie :
1° Le droit sur l'alcool ;
2° Le droit sur le moût de raisin frais, calculé sur le degré aréométrique que posséderait ce produit privé d'alcool.
2. Définition légale du vin.

Digitized by Google

b) Nature des sucres.
c) Nature de l'alcool.
Examinons successivement chacun de ces points :

a) Proportions d'alcool et de sucre.

La proportion d'alcool et de sucre que l'on trouve dans un vin de liqueur dépend à la fois de la richesse saccharine du moût et de la quantité d'alcool que l'on a employé.

S'il était possible de déduire de la composition d'un vin de liqueur la richesse saccharine du moût qui a servi à le préparer, on pourrait calculer la quantité d'alcool qui a été ajouté.

En l'absence de données précises permettant de tirer cette déduction de l'analyse, on peut prendre comme base la règle posée par le Comité consultatif des arts et manufactures en 1888. Voici cette règle :

Lorsque, dans un vin contenant à la fois du sucre et de l'alcool, la quantité de sucre totale (que l'on obtiendra en calculant la quantité de sucre correspondant à l'alcool, et en ajoutant à ce nombre le poids de sucre dosé directement) sera supérieure à 325gr. par litre, le vin devra être considéré comme ayant été additionné d'alcool.

On admet pour appliquer cette règle qu'un degré d'alcool correspond à 16gr. de sucre par litre, de sorte que les 325gr. de sucre correspondent à 20° d'alcool.

Remarquons d'ailleurs que le chiffre de 16gr. de sucre indiqué par le comité consultatif est trop faible. Le chiffre théorique est de 16gr.,39, et, en pratique, on admet qu'il faut 17gr. de sucre pour faire 1°. C'est sur ce chiffre que sont calculées les indications du mustimètre. Je crois d'ailleurs que, pratiquement, ce chiffre de 17gr. est encore trop faible, et que dans la majorité des cas on est plus près de la vérité en comptant qu'il faut 18gr. de sucre par litre pour obtenir 1 °/o d'alcool.

Dans tous les cas la règle fixée par le comité consultatif peut se trouver fréquemment en défaut.

Dans les cas les plus fréquents, il est rare qu'un moût atteigne la richesse saccharine de 325gr. par litre; la plupart du temps cette richesse ne dépasse guère 200gr., il reste donc une marge de 125gr. de sucre, ce qui permet un vinage de près de 8 °/o d'alcool.

Par contre, on peut, par le passerillage, préparer des moûts ayant une teneur en sucre très élevée ; ces moûts abandonnés à la fermentation donneront des vins de liqueur[1] qui, si on leur applique la règle ci-dessus, seront, à tort, considérés comme alcoolisés.

Voici, à titre d'indication, les résultats obtenus avec quelques types de vins appartenant à chacune des classes précédentes :

		Alcool.	Sucre contenu d'après l'alcool.	Sucre existant dans le vin.	Sucre total.
Vins mutés	Mistelle.....	14°	224	190	414
	Banyuls muté....	14°	224	200	424
Vins semi-mutés	Banyuls.....	14°	224	150	374
	Muscat.....	14°	224	160	384
Vins passerillés	Muscat.....	13°,5	216	130	346
Vins mutés avant la fin de la fermentation	Porto...	19°	304	60	364
Vins secs	Xérès.....	19°	305	5	310
Vins à base de vins secs	Madère.....	18°	288	60	348
	Marsala.....	18°	288	50	338

b) Nature des sucres.

Proportions relatives de glucose et de lévulose. — On sait que, d'une manière générale, dans les raisins parvenus à maturité, les matières sucrées sont formées de glucose et de lévulose en quantités sensiblement égales, et que pendant la fermentation le glucose disparaît plus rapidement que le lévulose. On peut donc, en dosant le glucose et le lévulose dans les vins de liqueur, se rendre compte si l'on a affaire à un vin obtenu par simple mutage du moût avant que celui-ci ait fermenté (ce qui est le cas des *mistelles*), ou si le moût a subi une fermentation plus ou moins avancée.

Nous avons décrit ici[2] une méthode permettant de doser avec exactitude les sucres dans les vins de liqueur. Nous nous bornerons donc à examiner les causes qui font varier les proportions de glucose et de lévulose.

1. Par exemple les *Vins de paille* du Jura, ou les *Vini santi* d'Italie.
2. *R. G. C.*, 1899, 1, 499.

Digitized by Google

1° *Influence du cépage.* — MM. Gayon et Dubourg [1], qui ont étudié les variations des proportions de glucose et de lévulose dans les raisins ont analysé les raisins de 12 cépages français, cueillis à maturité. Les moûts obtenus en pressurant ces raisins contenaient une quantité de sucre variant de 103gr.,10 (*Petit-Bouschet*) à 204gr. par litre (*Sauvignan*). Le rapport $\frac{\text{glucose}}{\text{lévulose}}$ a varié entre 0,92 et 1,04 : il a donc été très sensiblement voisin de l'unité.

Les mêmes auteurs ont examiné au même point de vue de nombreux cépages américains, et ils ont constaté que, pour quelques-uns, le rapport du glucose au lévulose s'éloigne très sensiblement de l'unité : il descend à 0,75 et même à 0,67 dans l'*Elvira* et dans le *Noah*, soit, pour 100 parties de glucose, 133 et 149 de lévulose. Ce fait ne paraît pas devoir être attribué à des circonstances accidentelles, car il se reproduit sur des raisins récoltés à des époques et dans des lieux différents.

J'ai analysé un certain nombre de moûts de Tunisie que j'avais fait muter à l'alcool aussitôt après leur extraction, voici quelles étaient les proportions de glucose et de lévulose qu'ils contenaient :

Moûts mutés à l'alcool préparés avec divers cépages.

		Sucre réducteur total.	Glucose.	Lévulose.	Quantité de lévulose pour 100 de glucose.
		—	—	—	—
Carignan	1893	210,09	107,80	102,29	95
—	1894	211,87	109,50	102,37	94
—	1895	181,65	93,32	88,33	95
—	1896	217,68	111,24	106,44	96
—	1899	187,97	88,80	99,17	111
—	1901	199,27	96,92	102,35	105
—	1901 [2]	187,16	88,44	98,72	111
Syrah	1896	168,94	88,16	80,78	92
Cot	1896	189,11	100,47	88,64	88
Alicante	1896	196,89	98,98	97,91	99
Morastel	1896	208,78	107,69	102,09	96
Pinot	1896	181,68	94,56	87,12	92
Clairette	1896	181,79	94,59	87,20	92
Aïn-Kelb	1896	187,75	95,60	92,15	96
Muscat à gros grains	1901	210,17	104,23	105,96	102
— —	1901 [3]	233,96	112,83	121,13	107
Muscat à petits grains (cépage de Frontignan)	1901	317,95	155,61	162,34	104
Clairette	1901	200,00	92,70	907,30	115
Alicante (moût rosé égoutté)	1901	208,47	101,28	107,19	106

2° *Influence de la maturation.* — M. Bouffard [4] a étudié l'influence de la maturation sur des raisins du cépage *Aramon*. Il a constaté que, dans les raisins verts, il y a beaucoup plus de glucose que de lévulose, et que l'équilibre des deux sucres tend à s'établir au fur et à mesure que la maturation se produit.

Voici les résultats qu'il a obtenus :

Epoque à laquelle a été examiné le raisin.	Sucre total par litre.	Glucose.	Lévulose.
—	—	—	—
5 août	9,67	7,90	1,70
8 —	21,00	16,90	4,10
14 —	39,80	26,30	13,50
17 —	54,50	32,70	21,80
20 —	97,10	57,70	39,00
25 —	105,00	58,40	46,60
31 —	115,00	63,90	51,10
3 septembre	143,00	75,60	67,40
6 —	168,00	89,30	78,80

MM. Gayon et Dubourg [5] ont trouvé également que les raisins incomplètement mûrs renfermaient plus de glucose que de lévulose.

1. *R. vitic.*, 1896, 5, 385, 427.
2. Le Carignan 1901 a été fait en mutant par l'alcool une partie du moût simplement égoutté ; pour l'autre partie on a fait macérer dans l'alcool le raisin foulé, c'est-à-dire le moût et les pellicules.
3. Les raisins de 1901 ont été récoltés à un état de maturité très avancé.
4. *Annales de l'Ecole d'agriculture de Montpellier*, 1889, 4, 359.
5. V. *loc. cit.*

Digitized by Google

Voici les résultats qu'ils ont obtenus :

		Sucre total par litre.	Glucose.	Lévulose.	Rapport $\frac{\text{glucose}}{\text{lévulose}}$
Malbec	vert.....	59,50	31,40	28,10	1,12
	mûr.....	109,90	54,70	55,20	0,99
Grapert	vert.....	27,00	16,80	10,20	1,64
	mûr.....	168,40	84,70	83,70	1,01
Isabelle	vert.....	92,00	52,70	39,30	1,34
	mûr.....	147,00	67,80	79,80	0,86

3° *Influence de la dessiccation.* — La dessiccation n'a pas une influence appréciable sur les rapports des deux sucres, comme il résulte d'expériences faites, à ce sujet, par MM. Gayon et Dubourg.

4° *Influence des moisissures.* — MM. Gayon et Dubourg ont étudié l'action de diverses moisissures sur des solutions contenant du glucose. Ils ont constaté, avec toutes celles qu'ils ont employées, le *Botrytis cinerea*, le *Penicillium glaucum*, l'*Aspergillus niger*, l'*Eurolhium oryzae*, que le glucose disparaissait plus rapidement que le lévulose.

On sait que certains cépages, notamment le *Semillon*, destiné à la préparation des vins de Sauternes et le *Riesling*, des vins du Rhin, ne sont récoltés que lorsqu'ils sont envahis par la *pourriture noble* (*Botrytis cinerea*).

Dans des raisins fortement envahis par le *Botrytis cinerea*, MM. Gayon et Dubourg ont trouvé :

		Sucre total.	Glucose.	Lévulose.	Rapport $\frac{\text{glucose}}{\text{lévulose}}$
Semillon	sain.....	200,00	97,0	103,0	0,94
	pourri....	194,00	88,8	105,2	0,84
Savignan	sain.....	204,00	101,2	102,8	0,98
	pourri....	212,80	103,6	109,2	0,95
Résimotte	sain.....	181,8	87,2	94,6	0,92
	pourri....	202,0	90,5	111,5	0,81

5° *Influence des bactéries.* — M. Gayon a étudié l'influence des ferments mannitiques sur les deux sucres du raisin. Ils attaquent ces deux sucres, mais le glucose disparaît moins vite que le lévulose, comme l'indique l'expérience suivante :

Sucre fermenté par litre	Rapport $\frac{\text{glucose}}{\text{lévulose}}$	Sucre fermenté par litre.	Rapport $\frac{\text{glucose}}{\text{lévulose}}$
0gr.	1,00.	40gr.	2,26
10	1,12	50	3,70
20	1,26	60	8,28
30	1,45		

Les produits engendrés aux dépens du glucose et du lévulose sont approximativement :

	Avec le lévulose.	Avec le glucose.
Mannite.....	65,7	0
Acide lactique.....	12,9	33,4
Alcool.....	0	24,2
Acide carbonique.....	6,2	22,3
Acide acétique.....	14,3	9,1
Glycérine.....	0,6	10,3
Acide succinique.....	0,3	0,7
	100,0	100,0

6° *Influence de la greffe.* — MM. Gayon et Dubourg ont trouvé que la nature du porte-greffe n'avait aucune influence sur la proportion absolue et relative des sucres. Un raisin de vigne greffé renferme les mêmes sucres dans les mêmes proportions que les raisins de la vigne non greffée.

7° *Influence de la fermentation.* — Quand on fait fermenter le sucre interverti ou le mélange de glucose et de lévulose, on constate que les deux sucres ne disparaissent pas avec la même rapidité. C'est le phénomène de la fermentation dite *élective* qui a été signalé pour la première fois par Dubrunfaut[1], mis en doute par Maumené, observé à nouveau par Bourquelot[2], puis par Leplay[3], Gayon et Dubourg[4], et Hiepe.

1. *C. r.*, 25, 307.
2. *C. r.*, 100, 1404.
3. *C. r.*, 101, 479.
4. Voyez la note à la fin de l'article.

Digitized by Google

Avec les levures de brasserie, le *Saccharomyces pastorianus* et surtout le *Mucor alternans*, le glucose fermente d'abord plus vite que le lévulose.

C'est le contraire qui se produit avec le *Saccharomyces exiguus* et certaines espèces de levures non inversives; ces levures commencent par attaquer le lévulose sans toucher au glucose. MM. Gayon et Dubourg, en opérant sur des solutions concentrées (25 %) et à basse température ont pu voir ainsi le lévulose disparaître entièrement avant que le glucose n'ait commencé à fermenter.

Hiepe (*Journ. of the deferated institutes of Brewing*, 1895) a étudié cinq levures de bières danoises provenant de la collection de M. Jörgensen; deux levures de bières anglaises, les *Saccharomyces pastorianus* I, II et III, les *S. ellipsoïdus* I et II, le *S. exiguus* de M. Jörgensen.

Dans tous les cas, sauf avec le *S. exiguus*, le glucose a fermenté plus vite que le lévulose.

Quantité de glucose fermentée par jour. 1,27 à 22,88 %
— lévulose — . 0,19 à 14,04 %

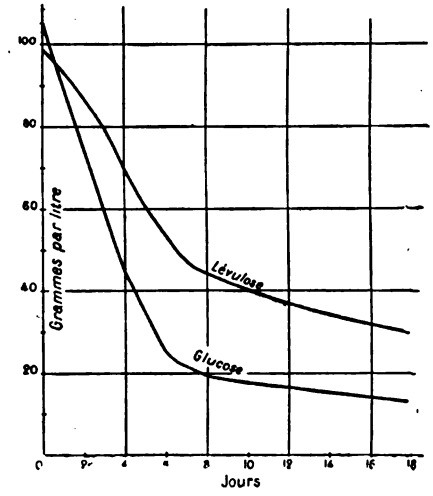


Fig. 1. — Graphique montrant la vitesse de transformation du glucose et du lévulose pendant la fermentation.

D'après Buchner et Rapp, les deux sucres fermentent avec la même vitesse sous l'action de la zymase extraite par pression des cellules de levures.

Si l'on se place au point de vue pratique, on peut dire que, dans la presque totalité des cas, le glucose disparaît plus rapidement que le lévulose.

MM. Gayon, Blarez et Dubourg[1] ont étudié l'action de deux levures sur un même moût; ils ont constaté que, dans les deux cas, le glucose disparaissait plus rapidement que le lévulose, mais que l'une de ces deux levures attaquait plus rapidement le glucose que l'autre :

	Avec levure spontanée.			Avec levure cultivée.		
Dates	Sucre total.	Glucose.	Lévulose.	Sucre total.	Glucose.	Lévulose.
3	227	123	104	227	123	104
5	161	80	81	197	96	101
7	105	43	62	151	63	88
9	72	25	47	109	36	73
11	41	10	31	72	17	55
19	traces			»	»	»
26				30	10	20

Voici les résultats que j'ai obtenus en suivant la fermentation d'un moût de cépage *Carignan*.

Ce moût contenant, par litre :

Glucose ..... 105gr.
Lévulose ..... 99gr.

Le graphique ci-dessus montre la marche de la fermentation des deux sucres.

Dans le tableau suivant, j'ai résumé les résultats de l'examen de divers moûts dont la fermentation a été arrêtée avant d'être terminée, soit par un soufrage énergique, soit par un vinage.

	Sucre par litre de moût mis en fermentation.	Sucre total restant dans le vin.	Glucose.	Lévulose.	Lévulose pour 100 de glucose.
Carignan (Tunisie)....	205gr.	84,06	25,00	59,16	337
— —	211	74,58	21,43	53,15	248
Pinot (Tunisie).....	190	125,58	45,81	79,77	174
Cabernet (Tunisie)....	203	93,58	31,46	62,12	197
Semillon (Algérie)....	265	43,12	9,27	33,85	365

1. Analyse des vins de la Gironde, *Bulletin de l'agriculture*, 1889.

Digitized by Google

	Sucre par litre de moût mis en fermentation	Sucre total restant dans le vin.	Glucose	Lévulose	Lévulose pour 100 de glucose
	—	—	—	—	—
Cépage Marsala.....	202gr.	40,48	4,22	36,26	859
— Xérès.....	231	27,80	3,20	24,60	769
— Madère.....		23,94	6,30	17,64	280
— —		49,19	8,64	40,55	469
Barsac 1878.....		9,06	3,63	5,43	149
Château Guiraud 1883.		5,44	2,12	3,32	156
Sauternes.....		45,03	18,30	26,73	146
—		22,08	8,54	13,54	156
—		24,82	6,77	18,05	266
Château Yquem 1874.		82,08	19,38	62,70	323
— 1880.		22,92	6,98	15,94	228
— 1889.		7,33	2,32	5,01	217
— 1893.		82,70	26,05	56,65	217
— 1894.		13,22	4,86	8,36	176
— 1896.		64,70	14,86	49,84	335
— 1889.		9,82	2,34	7,48	319

On voit que dans ces vins sucrés, de provenance et de cépages variés, il n'est pas possible d'établir de rapport à établir entre la quantité de sucre non fermenté et les proportions relatives de glucose et de lévulose; mais, dans tous les cas, il y a une proportion plus grande du dernier sucre que du premier.

c) Nature de l'alcool.

Il est très intéressant, quand on cherche à se rendre compte par l'analyse du mode de fabrication d'un vin de liqueur, de distiller ce vin et d'analyser le liquide alcoolique ainsi obtenu.

Le dosage des aldéhydes, éthers et alcools supérieurs donne des résultats très différents suivant la nature de l'alcool. Les chiffres seront très faibles si la totalité de l'alcool du vin de liqueur provient d'un vinage effectué au moyen de l'alcool d'industrie neutre, ce qui est fréquemment le cas des *mistelles*.

On obtiendra des chiffres plus élevés si le vinage a été effectué au moyen de trois-six de vin. Je ferai remarquer, à ce propos, que les fabricants de vin de liqueur ne peuvent guère employer que des trois-six de vin bien rectifiés, sans quoi ils s'exposeraient à obtenir des vins possédant un bouquet désagréable et prononcé qui les rendrait d'une vente difficile.

Enfin si l'alcool du vin de liqueur a été produit totalement ou pour la plus grande partie par la fermentation du moût, la teneur en produits volatils sera assez élevée, comme le montrent les chiffres suivants dans lesquels les résultats sont exprimés en milligrammes, par litre de vin :

Vins rouges.							
Aldéhydes.....	traces	3	3	11	7	5	4
Ethers.....	260	233	473	83	151	129	160
Alcools supérieurs.....	295	344	260	289	141	276	205
Total.....	555	580	736	383	299	410	369
Vins blancs.							
Aldéhydes.....	43	45	40	19	18		
Ethers.....	246	191	292	180	154		
Alcools supérieurs.....	200	105	185	129	129		
Total.....	489	341	517	328	301		

Voici les caractères que présentent, à l'analyse, les divers types de vins de liqueur :

1° *Vins doux mutés :*

Teneur en sucre supérieure à 150gr. ;
Teneur en sucre total supérieure à 300gr. ;
Proportion égale de glucose et de lévulose ;
Alcool distillé très peu chargé en matières volatiles.

Le vinage a été fait avec de l'alcool d'industrie neutre.

Ces divers caractères se rencontrent dans les *mistelles*.

2° *Vins doux semi-mutés :*

Teneur en sucre assez élevée (généralement 120 à 180gr.) ;
Teneur en sucre total supérieure à 300 ;
Teneur en lévulose dépassant celle en glucose ;
Alcool distillé contenant une notable proportion de produits volatils.

Digitized by Google

3° *Vins doux passerillés :*

Teneur en sucre assez élevée ;
Teneur en sucre total supérieure à 300gr. ;
Teneur en lévulose dépassant celle en glucose ;
Proportion notable d'aldéhydes, éthers et alcools supérieurs.

4° *Vins mutés avant la fin de la fermentation :*

Teneur en sucre généralement comprise entre 50 et 70gr. ;
Teneur en sucre total supérieure à 300gr. ;
Teneur en lévulose dépassant celle en glucose ;
Proportion notable de substances volatiles.

5° *Vins secs :*

Très peu de sucre ;
Teneur en alcool comprise en général entre 18 et 20° ;
Proportion très notable d'aldéhydes, éthers et alcools supérieurs.

6° *Vins à base de vins secs :*

Sucre compris généralement entre 40 et 80gr. ;
Teneur en sucre total supérieure à 300gr. ;
Teneur en lévulose dépassant celle en glucose ;
Proportion très notable d'aldéhydes, éthers et alcools supérieurs.

A titre d'exemple, voici les résultats obtenus en analysant quatre échantillons de Banyuls rouge :

Les deux premiers de ces échantillons ont été obtenus par mutage à l'alcool avant que le moût n'ait fermenté ; les deux autres Banyuls ont été récoltés à un état de maturité très avancée ; on les a laissés fermenter et ils n'ont subi qu'une légère addition d'alcool :

	Banyuls obtenus par mutage à l'alcool		Banyuls obtenus par fermentation	
	N° 1	N° 2	N° 3	N° 4
Degré alcoolique	14°5	14°6	14°	13°8
Extrait à 100° (dosé sur 5cc. de vin)	209,40	200,00	200,40	124,80
Extrait dans le vide	238,80	226,20	230,80	144,60
Sucre réducteur total	199,27	187,16	185,07	106,89
Pouvoir rotatoire (20cm.)	— 9°24′ (t = 16°)	— 8°44′ (t = 17°,5)	— 11°10′ (t = 17°,5)	— 11°18′ (t = 17°,5)
Glucose	96,92	88,44	78,54	28,58
Lévulose	106,35	98,72	106,53	78,31
Acidité en SO^4H^2 — totale	1,96	2,16	3,35	3,87
Acidité en SO^4H^2 — fixe	1,85	2,06	2,84	3,58
Acidité en SO^4H^2 — volatile	0,10	0,10	0,51	0,29

Pour contrôler le dosage du sucre et pour avoir le dosage des matières extractives autres que le sucre, j'ai chassé l'alcool de ces vins par évaporation, j'ai ramené le vin privé d'alcool à son volume primitif et je l'ai fait fermenter à la température de + 25 à 28° avec un peu de levure de bière.

Le vin, ainsi privé de son sucre par la fermentation, m'a donné :

Alcool	10°,5	10°	9°,8	6°
Extrait à 100°	21,00	21,80	28,52	28,72
— dans le vide	28,60	29,00	37,80	34,00
Sucre	3,45	5,02	6,09	3,60

Si j'admets que 1° d'alcool correspond à 18gr. de sucre par litre, ce qui, dans les conditions de l'expérience, est très voisin de la vérité, j'obtiens une dose de sucre qui, jointe à la petite quantité de sucre non fermenté donne respectivement pour les quatre vins :

	Sucre dosé par réduction	Sucre dosé par fermentation		Sucre dosé par réduction	Sucre dosé par fermentation
N° 1	199,27	191,45	N° 3	185,05	182,49
— 2	187,16	185,02	— 4	106,89	111,60

Si l'on examine, dans ces vins le rapport du glucose au lévulose, on voit que ce rapport est très voisin de 1 pour les deux premiers vins, mais s'en éloigne sensiblement pour les deux autres, surtout pour le dernier :

	Lévulose pour 100 parties de glucose		Lévulose pour 100 parties de glucose
N° 1	109	N° 3	136
— 2	111	— 4	274

Digitized by Google

Les matières extratives non sucrées obtenues en retranchant le sucre total de l'extrait à 100°, sont de :

	Vin non fermenté	Vin fermenté		Vin non fermenté	Vin fermenté
N° 1	10,13	17,55	N° 3	15,33	22,43
— 2	12,84	16,78	— 4	17,91	24,92

On ne peut considérer comme exacts les chiffres obtenus en opérant sur le vin sucré. En effet, le dosage du sucre par réduction n'offre pas de garanties absolues d'exactitude. De plus, le dosage de l'extrait à 100° ne peut s'opérer que sur un volume de vin de 5cc. au plus, et il comporte aussi d'assez grandes causes d'inexactitude. Le dosage, opéré par le vin fermenté, ne peut non plus donner l'indication absolue de la dose d'extractif non sucré contenu dans le vin liquoreux; en effet, pendant la fermentation, il s'est formé des substances fixes ou peu volatiles (acide succinique, glycérine), et il s'est, par contre, précipité une certaine quantité de matières fixes. Cela est visible, notamment, pour les matières colorantes; les vins sont bien moins colorés après fermentation qu'avant.

Si au lieu de comparer les extraits à 100° on compare les extraits dans le vide, on obtient des chiffres présentant un peu plus de concordance.

Pour obtenir les matières extractives non sucrées, il ne suffit pas de retrancher le sucre de l'extrait; il faut remarquer que, ainsi que je l'ai vérifié expérimentalement, le glucose et le lévulose conservent. par la dessiccation à froid, dans le vide, telle que nous la pratiquons pour le dosage de l'extrait, une molécule d'eau, soit 10 % de leur poids.

On a ainsi pour l'extrait non sucré :

	Vin fermenté	Vin non fermenté		Vin fermenté	Vin non fermenté
N° 1	19,60	25,15	N° 3	27,32	31,71
— 2	20,32	23,98	— 4	27,02	30,40

Si on tient compte des causes d'erreur que présente le dosage du sucre par réduction et de la formation de produits fixes pendant la fermentation, on voit que ces résultats présentent une assez grande concordance.

On voit, en résumé, que les différences entre les vins obtenus, par mutage à l'alcool, se manifestent nettement par les proportions relatives de glucose et de lévulose, et par les différences d'extrait non sucré.

On peut aussi remarquer que les vins, obtenus par fermentatation, ont une teneur en acides volatils plus élevée que les vins obtenus par mutage, car on a employé pour ce dernier, des alcools neutres et bien rectifiés.

Enfin, si on distille les vins et qu'on dose dans les liquides alcooliques distillés les diverses impuretées, on obtient des différences très frappantes :

Produits volatils exprimés en milligrammes par litre de vin	N° 1	N° 4	Produits volatils exprimés en milligrammes par litre de vin	N° 1	N° 4
Aldéhydes	2	20	Alcools supérieurs	traces	210
Ethers	30	260	Furfurol	traces	2

En résumé, l'analyse des vins de liqueur peut donner des indications très intéressantes sur le mode de fabrication de ces vins et peut être utilisée pour les caractériser.

Paris, Avril 1902.

MM. Gayon et Dubourg (*C. r.*, 1890, 110, 865) ont observé pour la plupart des levures qu'ils ont étudiées un accroissement du pouvoir rotatoire gauche pendant la fermentation, ce qui indique bien que le glucose fermentait plus rapidement que le lévulose. Voici les résultats qu'ils indiquent :

	Rotation gauche initiale (en degrés saccharimétriques).	Rotation gauche maximum.
Levure non inversive	100	103
Levure de brasserie inversive	100	105
Sacch. pastorianus (inversive)	100	107
Levure haute (inversive)	100	108
Levure inversive	100	110
— —	100	112
Levure de brasserie inversive	100	122
Levure inversive	100	125
Mycolevure Duclaux non inversive	100	129
Mucor alternans non inversive	100	161

MM. Gayon et Dubourg ont examiné quatre levures faisant fermenter plus rapidement le lévulose que le glucose, notamment une sorte de *Sacch. exiguus* qui a donné :

Durée de l'expérience.	Glucose.	Lévulose.	Durée de l'expérience.	Glucose.	Lévulose.
0 h.	51,0	51,0	58 h.	28,9	0,2
24	51,0	46,1	72	21,2	5,1
34	46,7	32,7	82	8,4	2,5
48	43,0	18,3	96	0,0	1,0

Parmi les levures jouissant de la propriété de faire fermenter plus rapidement le lévulose que le glucose MM. Gayon et Dubourg ont eu une levure apiculée.

X. R.

Digitized by Google

L'Etat Actuel des Industries Betteravières [1]

Troisième partie : LA SUCRERIE

Par Lucien GESCHWIND

Ingénieur-Chimiste

II. — STATISTIQUE.

§ 1. — Production du sucre dans le monde; comparaison de la France avec l'Etranger.

1. *Production universelle du sucre.* — La canne à sucre a été pendant longtemps la seule source ou à peu près, à laquelle il était possible de s'adresser pour l'obtention du sucre. Je dis : à peu près, car, à côté de ce végétal, il en est en effet beaucoup d'autres qui ont été proposés et utilisés dans le même but [2]. Actuellement, dans la production connue [3] du monde et malgré l'augmentation continue, mais relativement faible de la fabrication du sucre de canne, le sucre de betterave tient la place la plus importante, ainsi qu'en témoigne le tableau suivant :

TABLEAU I.

Production du sucre dans le monde.

Campagnes 1er septembre au 31 août	Sucre de betteraves		Sucre de canne		Production totale		Stocks au 1er septembre
	Tonnes	%	Tonnes	%	Tonnes	%	Tonnes
1889-90.....	3.553.000	100	2.138.000	100	5.691.000	100	417.000
1890-91.....	3.640 000	102	2.597 000	121	6.237 000	111	290.000
1891-92.....	3.445.000	96	2.785.000	130	6.230.000	109	358.000
1892-93.....	3.444.000	96	2.769.000	129	6.113.000	112	432.000
1893-94.....	3.786.000	106	3.260.000	152	7.046 000	129	398.000
1894-95.....	4.691.000	132	3.137.000	147	7.828 000	138	528.000
1895-96.....	4.232.000	119	2.556.000	119	6.788.000	119	1.118.000
1896-97.....	4.822.000	156	2.432.000	114	7.254.000	125	1.088.000
1897-98.....	4.688.000	132	2.555.000	119	7.243.000	125	970 000
1898-99.....	4.798.000	135	2.619.000	123	7.417.000	129	788 000
1899-1900.....	5.249.000	147	2.634.000	123	7.883.000	138	653.000

2. *Production de la France et de ses colonies.* — Sur cette production totale, les quantités fournies par la France et ses colonies sont les suivantes :

TABLEAU II.

Production sucrière de la France et de ses colonies.

Campagnes 1er septembre au 31 août.	Colonies françaises.	Métropole.	Production totale.		Stocks au 1er septembre.	Prix moyen (impôt déduit)			
						Sucre brut.		Sucre raffiné.	
	Tonnes	Tonnes	Tonnes	%	Tonnes	100 kg.	%	100 kg.	%
1889-90...	107.072	699.365	806.437	100	73.777	34,91	100	47,57	100
1890-91...	95.000	615.242	710.351	88	76.459	36,34	104	46,92	98
1891-92...	93.613	577.821	671.436	83	103.352	38,25	110	45,24	95
1892-93...	110.551	523.366	632.917	78	112.849	43,13	123	52,24	110
1893-94...	109.717	514.788	624.505	77	125.822	35,69	102	48,59	107
1894-95...	93.346	704.454	797.800	99	100.749	29,97	86	39,37	83
1895-96...	111.132	593.646	704.978	87	154.789	31,66	91	41,93	88
1896-97...	121.700	668.516	790.216	98	254.395	26,33	66	36,74	77
1897-98...	100.418	730.006	831.024	103	223 421	30,46	87	37,35	78
1898-99...	104.903	737.902	842.805	104	165.603	32,40	92	41,66	87
1899-1900.	110.000	805.000	915.000	113	258.200	—	—	—	—

1. Pour les premières parties de cet article, voyez *R. G. C.*, 1900, 2, 193, 237, 1901, 4, 370, 385, 1902, 5, 129.

2. Voyez : L. Geschwind. Les Plantes sucrières. *Ann. Agr.*, 1900, 26 ; 383-409, 8.

3. La production réelle totale est en effet complètement inconnue; certaines contrées ne publiant aucune donnée officielle, on ne peut savoir ni ce qui s'y produit, ni ce qui s'y consomme.

Digitized by Google

C'est, par conséquent, surtout la production de la métropole qui a varié et augmenté, mais il est bon de remarquer que, d'une manière corrélative, les stocks ont été aussi en augmentant tandis que le prix a diminué progressivement. Nous reviendrons bientôt sur cette question.

3. *Production du sucre brut dans les divers pays.* — Cette production est figurée ci-après et, comme on le verra, à ce point de vue, la France ne vient qu'en quatrième ligne. En Allemagne, pendant l'année 1899, la quantité de sucre produite par hectare de superficie cultivée a été de 36kg., tandis qu'en France, la même année, cette quantité n'a été que de 18kg., soit exactement la moitié. Cela tient à ce fait que dans le premier pays on extrait du végétal, tant en sucrerie qu'en sucraterie, la totalité du sucre qu'il renferme, tandis que chez nous la distillerie en utilise une assez grande quantité; en outre les rendements en poids à l'hectare et en saccharose en usine sont plus élevés chez les Allemands.

TABLEAU III.

Production du sucre brut dans les divers pays.

Tonnes de 1.000 kg.

Campagnes.	France.	Allemagne.	Autriche-Hongrie	Russie.	Belgique.	Hollande.	Autres pays.
1859-60.....	126.000	146.000	80.000	14.000	23.000	»	»
1864-65.....	149.000	171.000	130.000	70.000	25.000	4.000	1.000
1869-70.....	289.000	217 000	180.000	130.000	46.000	13.000	3.000
1874-75.. ..	451.000	256.000	230.000	180.000	90.000	24 000	7.000
1879-80.....	277.911	415.000	420.000	300 000	75.000	24.000	8.000
1884-85.....	294.035	1.147 000	650 000	405.000	115.000	40 000	21.000
1889-90.....	754.761	1.261.000	799.000	526.000	173.000	56.000	87.000
1894-95.....	747.989	1.827 973	1.044.576	601 000	240.000	80.000	157.000
1899-1900...	805.000	1.790.000	1.120.000	900.000	300.000	180.000	275.000

4° *Rendements dans les principaux pays producteurs de sucre.* — Les chiffres comparatifs donnant ces rendements sont fournis par le tableau suivant, pour la France, l'Allemagne, l'Autriche et la Russie.

TABLEAU IV.

Comparaison des rendements dans les divers pays.

Années.	France.				Allemagne.			
	Nombre d'hectares cultivés.	Rendement en poids à l'hectare.	Rendement en sucre brut en usine (1) °/o kg. bett.	Prix de la tonne de betterave.	Nombre d'hectares cultivés.	Rendement en poids à l'hectare.	Rendement en sucre brut en usine (2) °/o kg. bett.	Prix de la tonne de betterave.
		kg.	°/o			kg.	°/o	
1881-82.....	190.300	33.791	5,95	20,87	221.620	28.300	9,56	
1882-83.....	206.000	34.928	5,88	20,99	254.280	34.400	9,51	
1883-84.....	206.800	35.356	6,49	20,64	298.260	29.900	10,54	
1884-85.....	148 800	31.289	6,89	19,08	316.190	32.900	10,79	25 à 31,25
1885-86.....	112.800	29.457	9,13	22,73	234.116	30.200	11,43	17,50 à 22,50
1886-87.....	155.800	31.900	10,34	23,97	276.889	30.000	11,87	
1887-88.....	161.300	22.469	11,12	26,26	283.786	26.400	13,08	
1888-89.....	172.200	24.537	11,40	27,55	280.361	28.200	11,96	
1889-90.....	206.200	32 364	12,26	30,98	298.560	32.900	12,36	
1890-91.....	221.600	29.319	11,03	24,76	329.917	32.200	12,09	
1891-92.....	222.900	25.199	11,97	26,33	336.454	28.200	12,06	
1892-93.....	217 600	25.605	11,15	26,98	352.015	27.900	11,94	26,10
1893-94.....	220.000	23.863	11,43	28,20	386.481	27.500	12,34	
1894-95.....	241.500	29.553	11,52	25,97	441.441	32.900	12,15	
1895-96.....	204 600	26.434	12,80	26,43	376.669	31.000	13,11	
1896-97.....	246.200	27.477	11,64	24,30	425.004	32.300	12,66	
1897-98.....	231.110	27.708	13,30	25,97	436.565	31.300	12,79	21,60 à 26,50
1898-99.....	237.170	25.744	14,10	30,24	426.400	28.500	13,37	
1899-1900....	255.542	—	—	30,00	428.142	29.001	—	

1. Rendement compté en augmentant la quantité de raffiné correspondante de 1/6e.
2. Non compris le sucre de la sucraterie.

Digitized by Google

TABLEAU IV (*Suite*).

Années.	Autriche-Hongrie.			Russie.		
	Nombre d'hectares cultivés.	Rendement en poids à l'hectare.	Rendement en sucre brut en usine °/o kg. bett.	Nombre d'hectares cultivés.	Rendement en poids à l'hectare.	Rendement en sucre brut en usine °/o kg. bett.
		kg.	°/o		kg.	°/o
1881-82.....	—	—	—	243.772	14.820	7,23
1882-83.....	—	—	—	256.114	14.920	6,66
1883-84.....	—	—	—	299.488	12.140	8,46
1884-85.....	—	—	—	318.715	12.850	9,90
1885-86.....	138.000	18.950	14,40	327.400	17.600	9,38
1886-87.....	295 000	20.910	12,21	298.478	15.800	9,99
1887-88.....	168.000	19.200	13,30	242.643	17.700	9,98
1888-89.....	216.270	22.460	10,81	268.506	17.400	11,20
1889-90.....	272.789	23.200	11,92	258.500	17.600	10,10
1890-91.....	298.569	22.150	11,80	294.500	16.900	10,87
1891-92	327.900	20.830	12,09	305.000	14.300	12,64
1892-93.....	331.000	21.300	11,25	303.000	12.000	12,48
1893-94.....	350.390	18.300	13,02	300.140	18.800	11,62
1894-95.....	376 160	22.700	12,25	336.360	17.650	11,49
1895-96.....	288.920	19.900	13,50	346.500	17.310	10,16
1896-97.....	347.400	22 400	12,00	357.800	17.660	—
1897-98.....	312.950	25.900	—	408.201	—	—
1898-99.....	308 000	24.700	—	—	—	—
1899-1900....	322.200	26.300	—	—	—	—

La France vient donc au second rang et pour les rendements en poids et pour les rendements en sucre.

TABLEAU V.

Comparaison entre les usines françaises et allemandes.

Années.	France.			Allemagne.		
	Nombre des usines.	Quantité totale des betteraves travaillées.	Betteraves travaillées par usine.	Nombre des usines.	Quantité totale des betteraves travaillées.	Betteraves travaillées par usine.
		Tonnes	Tonnes		Tonnes	Tonnes
1888-89.....	380	4.222.900	11.120	396	7.896.183	20.000
1889-90.....	373	6.676.000		401	9.822.630	
1890-91.....	377	6.499.900		406	10.623.319	
1891-92.....	368	5.628.804	15.300	403	9.488.000	23.500
1892-93.....	368	5 472 800		401	9.811.900	
1893-94.....	370	5.250.200	14.400	405	10.644.300	26.280
1894-95.....	368	7.137.700		405	14.521.000	
1895-96.....	367	5 411.500	14.750	397	11 672.800	29.400
1896-97.....	358	6 765.000		399	13.721.600	
1897-98.....	344	6 402.000	18.610	402	13.698.200	34.070
1898-99.....	344	6.105.600		402	12.150.600	
1899-1900.....	340	7.300.000	21.470	399	12.100.000	30.320

On peut dire, d'après ces chiffres, que l'une des caractéristiques de l'évolution des sucreries à notre époque est l'augmentation de la puissance de travail des usines. Ce phénomène est très logique, car cette augmentation favorise dans une large mesure la diminution des prix de revient. Pourtant, à ce point de vue encore, nous sommes inférieurs à l'Allemagne. Nos fabriques ne traitent encore, dans une campagne, que 21.470 tonnes de betteraves contre 30.320 chez les Allemands ; dans notre pays la durée de la fabrication n'est que de soixante-sept jours avec une consommation journalière moyenne de 264.000$^{kgr.}$ de racine, alors que nos voisins marchent pendant soixante-dix jours et râpent 429.000$^{kgr.}$

6. *Produit de l'impôt sur les sucres.* — L'impôt sur les sucres constitue pour le Tré-

Digitized by Google

sor des divers Etats un revenu extrêmement important, si important même que l'on peut se demander ce qui arriverait si l'industrie de la sucrerie indigène venait à disparaître. Nous résumons dans le tableau ci-après le produit de cet impôt chez les nations les plus importantes au point de vue de la production du saccharose.

TABLEAU VI.

Produit de l'impôt sur les sucres dans les divers pays.

Années	FRANCE Sommes perçues.	ALLEMAGNE Sommes perçues.	AUTRICHE Sommes perçues.
1881	135.923.000	57.621.185	25.500.000
1882	147.687.000	73.070.822	31.916.730
1883	147.568.000	84.108.612	27.000.000
1884	170.733.552	59.735.395	28.000.000
1885	171.625.193	49.211.133	29.000.000
1886	137.543.316	30.615.263	30.000.000
1887	131.470.903	35.329.542	31.000 000
1888	158.634.984	38.346.250	32.000.000
1889	143.961.818	37.618.750	34.800.000
1890	171.594.464	100.698 750	58.620.735
1891	196 335.969	94.700.000	57.502.710
1892	203.973.341	60.052.500	62.925.812
1893	194.876.328	65.268.750	67.143.420
1894	195.984.810	102.788.750	65.127.187
1895	189.280.614	107.142.500	77.805.865
1896	192.717.695	129.626.250	81.474.397
1897	185.520.476	108.617.500	76.644.532
1898	184.333.500	126.088.750	87.220 422
1899	196.044.000	136.541.250	87.500.000

Le sucre paie donc à la France près de 200.000.000 de francs, c'est-à-dire environ 1/18e du budget total.

§ II. — Consommation du sucre.

1. — *Consommation du sucre dans les divers pays.* — Elle est extrêmement variable, mais partout en voie de progression constante, ainsi qu'il est loisible de le constater dans les tableaux ci-après, que nous extrayons du magnifique ouvrage de M. J. Hélot[1].

TABLEAU VII.

Consommation globale et par tête dans quelques pays.

Années.	France		Allemagne.		Angleterre.		Etats-Unis.	
	Consommation totale.	Consommation par tête.	Consommation totale.	Consommation par tête.	Consommation totale.	Consommation par tête.	Consommation totale.	Consommation par tête.
	Tonnes	kg.	Tonnes	kg.	Tonnes	kg.	Tonnes	kg.
1855	160.852	4,54	—	2,47	390.261	14,00	—	17,03
1861	247.998	6,43	145.706	4,30	485.497	16,35	—	—
1865	237.401	6,35	—	—	554.295	18,48	—	—
1870	243.820	6,04	—	—	676.763	21,77	—	—
1871	283.892	7,57	219.374	6,60	713.155	22,64	—	—
1875	270.755	7,19	270 182	6,50	957.409	29,56	—	—
1880	322.209	8,60	286.190	6,30	945.135	—	—	—
1885	425.225	11,20	476.477	9,90	1.172.400	—	1.273.680	22,65
1890	456.602	12,24	447.116	10,12	1.207.478	—	1.546.485	24,61
1895	430.245	13,89	552.694	11,87	1.513.240	39,05	1.980.129	28,10
1898	385.681	14,07	636.398	13,07	1.541.592	41,42	2.034.147	26,90
1899	417.590	14,98	757.900	13,78	1.526.751	40,09	2.127.285	30,13

1. J. Hélot, Le sucre de betterave en France de 1800 à 1900.

Digitized by Google

TABLEAU VIII

Consommation par tête dans quelques autres pays d'Europe.

Nom des Pays	1888-89	1892-93	1895-96	1897-98	1898-99
	Kilos	Kilos	Kilos	Kilos	Kilos
Autriche-Hongrie	5,90	7,81	8,91	8,09	8,29
Russie	4,61	4,98	4,59	5,72	5,86
Hollande	8,13	10,39	11,64	15,61	13,13
Belgique	9,62	9,57	10,28	10,47	10,51
Danemark	17,38	19,75	21,21	22,15	21,67
Suède et Norvège	9,58	10,73	13,64	18,40	15,76
Italie	4,04	3,18	2,72	2,85	2,79
Roumanie	2,20	2,06	3,02	3,27	3,55
Espagne	4,01	5,62	4,93	3,67	5,56
Portugal et Madère	5,48	5,68	5,80	6,46	5,81
Bulgarie	1,80	2,76	2,28	2,51	2,98
Grèce	4,80	3,35	2,67	2,83	2,93
Serbie	2,15	1,91	1,95	2,14	2,32
Turquie	2,70	3,46	3,55	3,21	3,48
Suisse	13,60	14,34	20,04	23,64	25,57

2. — L'Avenir de la Sucrerie.

Si nous examinons les divers tableaux qui précèdent, nous pouvons nous demander quelle pourra être, à un moment donné, la situation de l'industrie du sucre; la production, en effet, augmente considérablement d'année en année et, comme elle n'est pas contrebalancée par une consommation équivalente, les prix tendent à s'affaisser, rendant les résultats de la fabrication beaucoup moins avantageux. Jusqu'à maintenant, les progrès techniques, en diminuant le prix de revient, ont pu parer, en partie, à cet abaissement de la valeur marchande du sucre et comme la transformation des méthodes de traitement n'a pas dit son dernier mot, des perfectionnements nouveaux viendront encore améliorer la situation commerciale de nos usines. Pourtant, il y a là une limite qui ne pourrait jamais être dépassée si d'autres facteurs, que nous étudierons bientôt, n'entraient en jeu. En effet, non seulement la production augmente constamment, dans les pays depuis longtemps adonnés à la culture de la betterave, mais encore cette production tend aussi à s'élever d'année en année, par suite de l'apport de nations qui, à l'exemple de l'Espagne, de l'Italie, de la Suisse, de l'Egypte, de la Roumanie, des Etats-Unis, etc., deviennent, ou sont sur le point de devenir des producteurs importants, fermant ainsi leur marché aux sucres étrangers et menaçant même de devenir exportatrices.

En outre, la sucrerie de cannes, après être restée longtemps stationnaire commence aussi à se développer ; les procédés de traitement dont l'apparition a été provoquée par l'utilisation de la betterave, s'implantent dans les usines coloniales, qui voient leur importance s'accroître de jour en jour ; les méthodes de cultures se perfectionnent et l'application à la canne des principes de sélection qui firent la fortune de notre plante indigène, fait prévoir, peut-être à bref délai, un enrichissement et une amélioration telles que la betterave pourrait avoir beaucoup à en souffrir [1].

D'un autre côté, il est évident que l'industrie sucrière ne peut ni disparaître, ni même être amoindrie sans compromettre gravement les intérêts des diverses nations. Il faut donc, puisqu'on ne peut restreindre la production, s'ingénier à augmenter la consommation et pour cela deux moyens sont à considérer :

1° L'extension des usages du sucre dans l'alimentation humaine ;

2° L'augmentation des emplois agricoles et industriels de cette denrée.

1° *Le Sucre dans l'alimentation humaine.* — Le sucre est un excellent aliment; il exerce une influence réparatrice très marquée; il agit très activement sur la production de l'énergie musculaire ; c'est un agent énergique de calorification organique. Ce sont là des points bien établis maintenant par de nombreuses expériences dues à des savants distingués tels que Vaughan Huxley, Chauveau, Kaufmann, Grandeau, etc. L'usage de plus en plus grand de cette denrée dans l'alimentation de l'homme est donc souhaitable, mais, à ce point de vue, on se heurte à l'énormité des droits qui la frappent et en augmentent le prix de 200 % (en France).

1. Voyez à ce sujet : L. Geschwind, Les plantes sucrières. *Ann. Agron.*, 1900, 26, 393 ; 8, note en bas de page.

Digitized by Google

Si le sucre coûtait moins cher, en consommerait-on davantage ? C'est là une question à laquelle il est facile de répondre ; il existe, en effet, une relation absolue entre le prix de cette matière et la quantité consommée; je n'en veux pour preuve que ce qui se passe en Angleterre. Il suffirait donc d'abaisser les droits sur le sucre pour voir les quantités utilisées par l'homme s'élever progressivement, surtout, si d'une manière corélative et de la même façon, on amoindrit les prix du café, du thé, etc., qui sont les véhicules les plus importants de la substance sucrée. Les intérêts du Trésor seraient-ils lésés ? En aucune façon. Peut-être y aurait-il un état de souffrance transitoire ; il serait remplacé bientôt par une plus-value des recettes du fait de l'augmentation de la consommation.

2. *Augmentation des emplois agricoles et industriels du sucre.* — Ce que nous avons dit de l'alimentation de l'homme s'applique également à l'alimentation des animaux; le sucre exempt des droits, adjoint aux rations, soit sous forme de sucre roux, soit sous forme de mélasse, favorise économiquement la grande production du travail, l'engraissement, etc.; son emploi dans ce but, exclusivement agricole, est donc tout indiqué, et à ce sujet je me refère au savant mémoire de Vivien, savant qui, l'un des premiers en France, s'est fait le champion de l'utilisation du sucre en agriculture.

Quant aux usages industriels auxquels le saccharose est ou pourrait être appliqué, ils sont nombreux et ne demandent qu'à se développer ; signalons en passant la fabrication des confitures, des conserves, du chocolat, le sucrage des vins, des cidres et des bières, la confiserie etc., dont la prospérité dépend uniquement de mesures législatives abaissant le prix des matières premières en restreignant les droits qui les concernent.

C'est la seule solution possible et le jour où partout, par suite du bas prix de vente du sucre résultant de la diminution des impôts, la consommation par tête atteindra celle de l'Angleterre, c'est-à-dire envrion 40kgr., il ne pourra plus être question de surproduction ; quelque développement que pourrait prendre l'industrie sucrière, elle serait enfin sortie de cette période de crises successives dans laquelle elle est encore actuellement.

LA QUESTION DES BECS A ACÉTYLÈNE

La priorité de la découverte des becs à acétylène, à flammes conjuguées et à entraînement d'air — découverte brevetée en 1895 par notre collaborateur L. M. Bullier, — vient d'être reconnue par un jugement de la 3me Chambre du Tribunal de 1re instance de la Seine, en date du 27 Mars 1902.

Le Tribunal avait à se prononcer sur les points suivants :

1° Rechercher et dire si le bec de gaz à acétylène, objet des brevets et certificats d'addition des 20 Avril 1895, 29 Juin 1895 et 12 Juin 1896 était brevetable au titre de produit industriel nouveau soit comme combinaison nouvelle de moyens connus.

2° Rechercher s'il existe des antériorités opposables à Bullier.

3° Dire si les becs de gaz à acétylène saisis chez les défendeurs sont la contrefaçon du bec décrit aux dits brevets et certificats d'addition.

Nos lecteurs trouveront ci-dessous le texte intégral du jugement du tribunal de 1re instance, ainsi qu'un extrait de la partie purement scientifique — la seule qui nous intéresse ici — du rapport de MM. Périssé, Dumont et Rocques chargés par le tribunal de faire de nombreuses expériences concernant la combustion dans les becs à entraînement et à flammes conjuguées.

N. D. L. D.

JUGEMENT DU TRIBUNAL CIVIL DE LA SEINE (3e Chambre)

27 Mars 1902

Présidence de M. Lefebvre-Devaux

Le Tribunal,

Statuant par un seul et même jugement sur les demandes principale, reconventionnelle et en garantie précédemment jointes ;

Attendu que Bullier, propriétaire d'un brevet d'invention délivré en France le 20 avril 1895, avec certificats d'addition des 29 juin 1895 et 10 juin 1896, ayant pour objet : « Un système de becs pour l'éclairage au moyen de l'acétylène et autres gaz riches en car-

Digitized by Google

» bone » a fait assigner C. et D. devant le Tribunal de la Seine en contrefaçon de ce brevet ;

Attendu que par jugement, en date du 9 février 1901, PERISSÉ, DUMONT et ROCQUES ont été nommés experts à l'effet : 1° De rechercher et dire si le bec de gaz à l'acétylène, objet des brevets et certificats d'addition pré-rappelés, était brevetable comme produit industriel nouveau et comme combinaison nouvelle de moyens connus ; 2° de rechercher s'il existait des antériorités opposables à ces brevet et certificats d'addition ; et 3° de dire si les becs saisis chez les défendeurs étaient la contre-façon de ceux brevetés au profit de BULLIER ;

Attendu que les experts ont procédé à leur mission et ont consigné leurs opérations dans un procès-verbal complet et documenté qu'ils ont déposé au greffe ;

Qu'il en résulte : 1° Que le brevet BULLIER de 1895 porte bien la description de la combinaison de deux moyens connus : l'entraînement d'air et la conjugaison de deux jets de gaz préalablement mélangés d'air ; 2° que les expériences faites ont démontré que les becs construits sur les indications mêmes du brevet, abstraction faite des certificats d'addition, étaient susceptibles de fonctionnement ; 3° que le bec de gaz à acétylène, objet du brevet BULLIER et du certificat d'addition de 1896 était brevetable, tant comme application nouvelle de moyens connus, que comme produit industriel nouveau ; 4° que les becs saisis sont la contrefaçon du bec BULLIER ;

Attendu que malgré cette expertise, C. et D. persistent à soutenir ; 1° Que le brevet principal n'est pas suffisamment décrit au vœu de la loi française ; 2° que le bec BULLIER, tel qu'il est décrit à ce brevet, ne peut pratiquement fonctionner ; 3° que le certificat d'addition du 12 juin 1896 est nul comme ne se rattachant pas à un brevet d'invention valable ; 4° que le brevet est nul pour défaut de nouveauté ; et 5° que les becs saisis ne sont pas la contrefaçon du brevet et du deuxième certificat d'addition ;

Sur le premier moyen tiré de l'insuffisance de la description :

Attendu que l'invention du demandeur consiste dans la combinaison de deux moyens connus : l'entraînement de l'air et la conjugaison de deux jets de gaz préalablement mélangés d'air ;

Attendu que les trois experts chargés par le Tribunal de vérifier ce premier moyen émettent l'avis que « BULLIER a suffisamment décrit dans son brevet la combinaison de l'entraînement de l'air et de la conjugaison pour qu'il puisse la revendiquer » ;

Attendu que la description ne saurait être mise en défaut par ce motif que le mot « conjugaison » n'y est point employé ;

Qu'en matière de brevet, il est de principe que le privilège des inventeurs s'étend non seulement à ce qui se trouve décrit dans la demande, mais encore à ce qui ressort des dessins annexés ;

Que la description du brevet de 1895 et la figure n° 3 démontrent bien que BULLIER a entendu appliquer l'entraînement de l'air par le gaz à un bec Manchester qui représente à lui seul la conjugaison et par suite combiner l'entraînement de l'air avec la conjugaison des jets de gaz, le mélange de l'air et du gaz se faisant dans les conduits de gaz avant les orifices de sortie ;

Attendu que la description complétée par le dessin de la figure, est suffisante à un autre point de vue : en ce que description et dessin permettent aux ouvriers du métier de construire le bec de gaz à acétylène revendiqué et qu'il est, de la sorte, satisfait aux exigences de la loi ;

Que la solution affirmative donnée à la question de suffisance de la description par les trois experts judiciaires, à l'unanimité, est exacte et juridique ;

En ce qui touche le deuxième moyen :

Attendu qu'après diverses expériences, les experts déclarent : « Que les trois becs A. B. C. construits par BULLIER suivant les indications de son brevet, leur ont donné la preuve que le résultat cherché et indiqué par l'inventeur a été obtenu par lui et cela avec trois variantes dans les dimensions et les inclinaisons des conduits » ;

Attendu que les critiques dirigées contre ces déclarations et constatations ne sont pas fondées ; que dans le brevet, la figure n'est pas une épure, un dessin d'exécution, mais un schéma, une simple figure de démonstration, comme le reconnaissent les consultants eux-mêmes lorsqu'ils disent que cette figure est sept fois plus grande que celle d'un bec réel ;

Qu'ainsi s'explique l'impossibilité où ceux-ci se seraient trouvés de faire fonctionner le bec construit d'après la figure de démonstration ; qu'en expérimentant comme ils l'ont fait, ils s'exposaient à n'obtenir qu'un fonctionnement défectueux ;

Qu'appréciées en détail, ou prises dans leur ensemble, les critiques des consultants

Digitized by Google

n'infirment pas les résultats obtenus par les experts dont les conclusions pré-rappelées, appuyées sur des expériences décisives et logiquement déduites, doivent inspirer confiance a la justice ;

Sur le troisième moyen de la brevétabilité :

Attendu que BULLIER a spécifié dans son certificat d'addition de 1896, que le bec double, à deux branches convergentes, est établi suivant les données « et rentre dans le principe du bec Manchester » décrit dans le brevet principal :

Que le contre-rapport invoque à tort ce certificat d'addition pour soutenir que jusque-là le demandeur ne revendiquait pas la conjugaison de deux jets mixtes, mais simplement un dispositif d'entraînement d'air; que la figure du brevet et la description y afférente montrent certainement le contraire ;

Qu'il est manifeste que ce dernier certificat d'addition se rattache réellement à ce qui est contenu dans le brevet de 1895, valable, sous la réserve de rechercher, si l'on peut ou non lui opposer des antériorités ;

Attendu que la combinaison de ces moyens connus : Entraînement d'air et conjugaison de deux jets de gaz, préalablement mélangés d'air, est brevetable comme étant une application nouvelle de moyens connus avec obtention des résultats industriels suivants ; 1° Bec contenant le principe du bec Bunsen et le principe du bec Manchester et fournissant une flamme blanche, éclairante, non fuligineuse ; 2° Absence de graphitage ; 3° Emploi pratique de l'acétylène pour l'éclairage ;

Que le bec à deux branches convergentes, qui procure ces avantages particuliers constitue un produit industriel nouveau ;

Antériorités.

Attendu que les antériorités soumises à l'examen des experts ne pourraient être valablement opposées aux brevets et certificats d'addition de BULLIER que si celui-ci n'avait entendu revendiquer que la seule combinaison du gaz et de l'air ; qu'il n'en est point ainsi, son invention consistant, comme l'indique la description rapprochée du dessin, et comme il a été dit plus haut, dans la combinaison de l'entraînement de l'air et de la conjugaison de deux jets de gaz préalablement mélangés d'air :

Que selon les judicieuses observations de POUILLET : « on ne peut opposer au brevet qu'une antériorité de toutes pièces » ;

Que dans aucun des brevets invoqués par les défendeurs, la patente SIEFFERMANN comprise, on ne trouve la description d'un bec d'éclairage dans lequel la flamme est constituée par la conjugaison de deux jets mixtes de gaz et d'air, le gaz entraînant l'air par sa pression et se mélangeant avec lui avant la rencontre des jets ;

Que le Tribunal ne saurait mieux faire que de s'approprier tous les moyens de l'expertise judiciaire démonstratifs de l'absence de toute antériorité ;

Attendu que par leurs conclusions signifiées le 13 mars 1902, C. et D. articulent et offrent de prouver les faits suivants : 1° dès 1883, CHABOT fabriquait et faisait fabriquer des becs présentant la combinaison de l'entraînement d'air et de la conjugaison ; 2° ces becs étaient fabriqués pour être livrés au commerce ;

Mais attendu qu'à la date du 29 juillet 1899, BULLIER ayant fait procéder à une saisie-contrefaçon chez CHABOT, celui-ci, aujourd'hui décédé, se reconnut, après cette saisie, contrefacteur du brevet BULLIER pour les cinq types différents de becs saisis dans ses magasins et « s'engagea à ne plus fabriquer ni vendre des becs conjugués et à mélange d'air autres que ceux provenant de la fabrication de BULLIER ou de ses ayants-droits » ;

Que, d'autre part, les experts énoncent dans leur rapport : « Que l'un deux s'est rendu chez CHABOT pour lui demander en communication des pièces documentaires quelconques pouvant établir que, antérieurement à 1895, il avait construit des becs comportant l'entraînement de l'air et la conjugaison, et que CHABOT ne leur a donné aucun renseignement ni communiqué aucune pièce pouvant établir une antériorité » :

Que, dans ces circonstances, les faits articulés étant dès maintenant contredits par les documents de la cause, il n'y a pas lieu de les admettre en preuve ;

En ce qui touche la contrefaçon :

Attendu que les experts ayant expérimenté avec les becs saisis qu'ils décrivent, affirment que ces becs présentent tous la combinaison revendiquée par le demandeur, c'est-à-dire : la combinaison de l'entraînement d'air et de la conjugaison, les jets conjugués étant mixtes, en d'autres termes formés préalablement d'un mélange de gaz et d'air ;

Que, de ces faits et déclarations, le Tribunal doit à son tour conclure, comme l'ont affirmé les experts, qu'il y a bien contrefaçon ;

Attendu, sur l'ensemble des objections et critiques formulées par C. et D. contre le rapport de PERISSÉ, DUMONT et ROCQUES, qu'en présence des constatations faites par ceux-ci,

Digitized by Google

des expériences approfondies et décisives auxquelles ils se sont livrés, de leur avis motivé, le Tribunal ne saurait puiser dans les appréciations des ingénieurs consultés par les défendeurs, motifs suffisants pour rejeter les résultats d'une expertise régulièrement faite par des hommes connus pour leur compétence technique ;

Que les opinions émises par les consultants[1] doivent avoir d'autant moins d'influence sur le fond du litige que ces consultants, devant lesquels BULLIER n'a pas été admis à se défendre, semblent surtout dans leur rapport, s'efforcer d'appuyer les dires des conseils des défendeurs et de justifier les critiques élevées contre l'avis des experts judiciaires ;

Qu'il convient d'entériner purement et simplement le rapport de ces derniers ;

Sur la demande reconventionnelle :

Attendu qu'il ressort de ce qui précède que cette demande ne saurait être accueillie ;

Sur le recours en garantie ;

Attendu que dans les numéros des 30 juillet 1898, 22 janvier 1899 du *Journal de l'Acétylène* dont C. et D. sont les propriétaires et directeurs, des attaques sont dirigées contre le brevet BULLIER ;

Qu'il est établi par là que C. et D. connaissaient l'existence de ce brevet avant la contrefaçon et qu'ils ont mis sciemment en vente les becs contrefaits ;

Que, complices de la contrefaçon leur appel en garantie n'est pas recevable ;

En ce qui touche les dommages-intérêts :

Attendu que la contrefaçon a causé à BULLIER un préjudice dont il lui est dû réparation et qui consiste dans le bénéfice illégitime réalisé par C. et D. ;

Que pour fixer ce préjudice, il est indispensable de recourir à une expertise ;

Par ces motifs,

Sans s'arrêter à l'enquête sollicitée par les défendeurs, laquelle est inadmissible dans l'état de la cause ;

Homologuant le rapport des experts ;

Déclare C. et D. contrefacteurs des brevets et certificats d'addition susvisés ;

Les condamne conjointement et solidairement à des dommages-intérêts à fixer par états ; etc.

Extrait du rapport de MM. PERISSÉ, DUMONT et ROCQUES

Avant d'examiner le brevet du demandeur et les dires des Parties et de répondre aux questions qui nous sont posées par le Tribunal, il est utile de donner quelques explications sur l'origine des becs à acétylène.

Le gaz acétylène connu et préparé depuis longtemps déjà dans les laboratoires, a été préparé d'une façon pratique et à un prix peu élevé, grâce à la découverte faite par Monsieur BULLIER en 1894 de la fabrication industrielle du carbure de calcium.

Il suffit, en effet de traiter ce carbure par l'eau pour avoir immédiatement un dégagement de gaz acétylène.

Aussitôt après sa découverte, Monsieur BULLIER chercha les applications du nouveau gaz industriel, et en premier lieu étudia celle de l'éclairage.

Or, en faisant brûler le gaz acétylène dans les becs couramment employés pour le gaz ordinaire d'éclairage, on ne pouvait obtenir qu'une flamme fuligineuse. En conséquence, il était nécessaire de construire un bec avec des dispositions telles que le gaz acétylène y puisse brûler complètement sans fumée, et en donnant une flamme blanche.

Et, en Avril 1895, Monsieur BULLIER prit un brevet pour un bec permettant de brûler l'acétylène.

D'autre part, l'acétylène en brûlant avait l'inconvénient de laisser à l'orifice du bec un dépôt de charbon dur qui bouchait cet orifice. Ce dépôt appelé graphitage devait être évité pour rendre tout-à-fait pratique l'application du nouveau gaz à l'éclairage.

Aussi Monsieur BULLIER imagina-t-il une nouvelle disposition de son idée première qui a fait l'objet en 1896 d'un certificat d'addition à son brevet de 1895.

Nous verrons plus loin en quoi consistent le brevet et le certificat d'addition de Monsieur BULLIER, mais pour bien fixer les idées, nous pouvons dire de suite que les becs BULLIER comprennent deux choses :

1° L'entraînement d'air par le gaz.

2° La conjugaison de deux jets gazeux composés d'un mélange d'air et de gaz.

1. Les consultants étaient MM. GIRARD, OGIER et HOSPITALIER.

Digitized by Google

Tous les débats de la présente affaire sont relatifs à des becs comportant ces deux choses.

Le certificat d'addition de 1896 est le second certificat, joint au brevet de 1895. Le premier certificat est du 29 juin 1895. Nous allons faire l'examen de ce brevet et de ses deux certificats d'addition.

1° Examen du Brevet Bullier, de 1895, et ses Certificats d'Addition du 29 Juin 1895, et du 12 Juin 1896.

Brevet Bullier. — Monsieur Bullier prit le 20 Avril 1895, un brevet numéro 246.768, ayant pour titre : « Système de bec pour l'éclairage au moyen de l'acétylène et autres gaz riches en carbone. »

Dans le mémoire descriptif joint à sa demande de brevet, Monsieur Bullier dit que : » son invention est relative à un système de bec constitué par un ou plusieurs conduits » centraux d'arrivée du gaz et des conduits latéraux qui forment appel d'air, de façon à » déterminer la combustion complète des gaz riches en carbone, et notamment de l'acéty- » lène. Mon système peut s'appliquer à toutes sortes de becs ».

Et en résumé, Monsieur Bullier revendique :

« un système de bec pour l'éclairage au moyen de l'acétylène constitué par la combinaison, dans le bec proprement dit, de canaux pour l'arrivée du gaz afin que le courant « de gaz entraîne l'air de façon à obtenir une combustion complète. »

Disons que dans l'instance actuelle, Monsieur Bullier ne retient que la première partie de son brevet, celle relative au bec droit, et ne retient pas le bec à fente circulaire.

En quoi consiste le bec Manchester dont M. Bullier cite le nom dans le texte du mémoire descriptif de son brevet ?

Le bec Manchester appelé aussi bec Bray, est un bec pour le gaz d'éclairage ordinaire, et il comprend deux canaux d'arrivée de gaz inclinés l'un vers l'autre, de façon que les deux jets de gaz sortant de ces deux canaux viennent se rencontrer pour s'aplatir. La flamme obtenue avec le bec Manchester, est donc une flamme plate.

Ce bec est connu depuis longtemps, il était dans le domaine public bien avant 1895.

De l'examen du brevet Bullier et de la définition même du bec Manchester, il résulte que le bec droit décrit au brevet, est un bec Manchester, auquel Monsieur Bullier a joint des canaux d'arrivée d'air.

L'invention de Monsieur Bullier décrite au brevet de 1895 consiste donc dans la combinaison du système de bec Manchester, avec l'entraînement d'air par le gaz.

Certificats d'Addition. — Deux certificats d'addition ont été rattachés par Monsieur Bullier à son brevet principal. Le premier, en date du 29 Juin 1895, n'est pas invoqué par le demandeur comme n'intéressant pas la présente affaire.

Nous devons toutefois en faire l'examen parce qu'il est invoqué par les défenseurs, et que le Tribunal nous demande à nous prononcer sur l'ensemble du brevet et des deux certificats d'addition.

Examen du Certificat d'Addition du 29 Juin 1895.

Ce certificat d'addition a pour objet une modification apportée au système de bec à acétylène décrit au brevet de 1895. L'orifice d'entrée d'air est percé latéralement, dans un tube à peu près au niveau de l'orifice central d'entrée de gaz dans ce tube. L'orifice d'air a une section telle que le mélange du gaz et d'air soit environ dans la proportion de soixante pour cent de gaz, et quarante pour cent d'air, et ce mélange se fait dans le prolongement du tube à la base duquel sont ménagés les deux orifices. Comme le dit Monsieur Bullier dans le texte du mémoire descriptif, la disposition décrite est analogue au bec Bunsen ; mais elle permet d'obtenir une flamme éclairante, tandis que le Bunsen est combiné pour obtenir une flamme non éclairante où la combustion du gaz est complète.

Le second certificat d'addition est du 12 Juin 1896 et est invoqué par Monsieur Bullier.

Il a pour titre : « système de bec pour l'éclairage au moyen de l'acétylène et autres gaz riches en carbone ».

Monsieur Bullier donne une figure représentant son nouveau bec, et dans sa description il dit : « Avec mon système de bec perfectionné, j'évite le graphitage..... pour obtenir » ce résultat, je dispose de préférence mon bec avec deux branches convergentes, de ma- » nière que la rencontre des deux jets de gaz détermine leur redressement et leur écrase- » ment et produit une flamme verticale rentrant dans le principe du bec Manchester. De » cette façon la partie éclairante de la flamme est relativement loin des orifices, en raison » de l'excès d'air introduit par les ouvertures latérales. En effet, grâce à cet excès d'air, la

Digitized by Google

» combustion du carbone est complète entre les orifices, et le point d'écrasement, et la » flamme est bleue et non éclairante au sortir des orifices, avec cette disposition, j'évite » donc ainsi tout dépôt de charbon. »

De l'examen de ce certificat d'addition il résulte que le bec qui y est décrit est composé de 2 petits becs à un seul jet gazeux avec entraînement d'air, montés sur 2 conduits inclinés l'un vers l'autre, de manière à former une sorte de fourche à 2 branches. L'inclinaison est telle que les 2 jets gazeux viennent se rencontrer pour former une flamme plate. C'est, somme toute, le bec droit décrit au brevet de 1895 décomposé en deux parties distinctes l'une de l'autre de façon que l'inclinaison des jets gazeux soit plus accentuée et que la flamme plate soit formée à une distance plus grande des orifices.

Le certificat d'addition du 12 Juin 1896 se rattache bien à l'invention décrite au brevet de 1895.

Nous examinerons en détail dans le chapitre III la question de savoir si le bec décrit dans ce certificat comprend bien le système Manchester combiné avec l'entraînement d'air par le gaz.

(*A suivre.*)

BIBLIOGRAPHIE

CHIMIE ET PHYSIQUE THÉORIQUES

Traité de Chimie organique, d'après les théories modernes; Auguste Béhal, professeur à l'Ecole supérieure de pharmacie de Paris. Précédé d'une préface de M. Ch. Friedel, membre de l'Institut. 2e édition. corrigée et très augmentée. T. II. In-8, 1.028 p. avec fig. Chartres, imp. Durand. Paris, libr. Doin. (1902.)
Les deux vol., 32 fr.

Traité d'analyse chimique qualitative (Des manipulations et opérations chimiques; des réactifs et de leur action sur les corps les plus répandus; essais au chalumeau; analyse des eaux potables, des eaux minérales, des terres, des engrais, etc.; recherches chimico-légales; analyse spectrale; analyse micro-chimique); R. Fresenius, professeur de chimie à l'Université de Wiesbaden. 10e édition française, rédigée d'après la 16e édition allemande, revue et mise au courant des travaux les plus récents par le Dr Gautier. Petit in-8, VIII-743 p. avec 87 figures dans le texte et un tableau coloré d'analyse spectrale. Coulommiers, impr. Brodard. Paris, libr. Masson et Ce. (1902.)

CHIMIE ET PHYSIQUE INDUSTRIELLES

Complément du Cours d'électricité; M. H. Leblond, agrégé de l'Université, professeur d'électricité à l'Ecole des officiers torpilleurs. In 8, 191 pages avec fig. Paris, Imp. nationale. (1902, 14 mars).
Ministère de la Marine.

Annuaire de l'Association amicale des anciens élèves de l'Ecole de physique et de chimie industrielles pour 1902. In-8, 69 pages. Paris, impr. Mangeot; 42, rue Lhomond. (1902, 24 mars).

Minéralogie de la France et de ses colonies; A. Lacroix, professeur de minéralogie au Muséum d'histoire naturelle, (Description physique et chimique des minéraux; étude des conditions géologiques de leurs gisements.) T. III, 1er fascicule. In-8, VI-400 pages avec fig. Mâcon, impr. Protat frères. Paris, libr. Béranger. (1901.)

Cours complet de chimie agricole; l'abbé Albert Solanet, professeur de sciences au grand séminaire de Mende. In-16, 588-IV p. Mende, imp. Pauc. (1902.)

Chimie des matières colorantes; R. Nietzki, professeur à l'Université de Bâle. Avec préfaces de MM. Ch. Friedel et E. Nœlting. Traduction française par MM. Ch. Vaucher, C. Favre et Ad. Guyot, maître de conférences à la Faculté des Sciences de Nancy. 1 vol. in-8° de 450 p., prix 10 fr., lib. Carré et Naud, Paris (1901).

Certains traités de chimie ont obtenu en Allemagne un succès considérable; on peut citer les ouvrages classiques de Richter, de Bernthsen, et d'autres, dont les éditions se succèdent avec une régularité presque mathématique. Le livre de Nietzki, tout spécial qu'il est, appartient à cette classe de manuels fort appréciés par l'étudiant.

L'ouvrage de Nietzki a paru d'abord en 1886 sous forme d'article dans le *Dictionnaire de Ladenburg;* puis un peu plus tard sous forme de livre. Il en est aujourd'hui à sa troisième édition en Allemagne, et de nombreuses traductions l'ont mis à la portée des chimistes de l'Univers entier. On saura donc gré à MM. Vaucher, Favre et Guyot, d'en avoir fait une édition spéciale au public français, car l'industrie des matières colorantes a pris depuis 1856 (Mauvéïne de Perkin) une importance considérable et cette

Digitized by Google

branche de nos connaissances est l'objet d'un enseignement spécial dans toutes nos Universités.

Après une courte introduction consacrée à la théorie générale des matières colorantes M. Nietzki aborde le côté purement descriptif de l'industrie des couleurs artificielles. Il suit en cela la classification de Schultz et Julius, qui est elle-même le résultat des travaux publiés dès 1886 par Nietzki, et range les colorants en douze groupes.

I. Colorants nitrés. — II. Colorants azoïques. — III. Colorants dérivés des hydrazones et des pyrazolones. — IV. Oxyquinone et quinones oximes. — V. Colorants du diphényl et du triphénylméthane. — VI. Colorants dérivés de la quinone-imine. — VII. Noir d'aniline. — VIII. Colorants dérivés de la quinoléïne et de l'acridine. — IX. Colorants du thiazol. — X. Oxycétones, xanthones, flavones et coumarines. — XI. Colorants du groupe de l'indigo. — XII. Matières colorantes à constitution inconnue.

Le livre de M. Nietzki est présenté au lecteur par deux préfaces; l'une de mon regretté maître Ch. Friedel, l'autre de M. Nœlting, directeur de l'Ecole de Chimie de Mulhouse. Sous ce haut patronage, ce volume est appelé très certainement à conquérir en France l'autorité qu'il possède déjà en Allemagne.

George F. Jaubert,
Docteur ès sciences.

Analyse immédiate des aliments végétaux du bétail; Alquier (J.), Ingénieur agronome, Chimiste expert près les Tribunaux de la Seine, Chimiste au Laboratoire de recherches à la Compagnie générale des Voitures à Paris. Petit in-8, avec 5 figures (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire*). Paris (S. M).

Depuis que les questions économiques inhérentes à la composition chimique de la ration des animaux ont pris une grande importance, l'analyse immédiate des substances végétales est devenue une des applications les plus précieuses de la Chimie à l'Agriculture. Pour les guider dans ce genre de recherches, les laboratoires agricoles n'ont pas, comme pour les terres et les engrais, de guides officiels ni d'ouvrages spéciaux et pratiques sur la question. L'Auteur a songé à combler en partie cette lacune en réunissant, mais sans avoir nullement la prétention de faire loi, les procédés de dosage les plus précis parmi ceux qui sont actuellement connus.

M. Alquier a voulu traiter dans cette Encyclopédie toutes les opérations qu'entraîne l'analyse des substances végétales, aussi complète qu'il la faut pour mener à bien la solution des problèmes pratiques que l'agriculteur a à résoudre. Dans un premier volume il s'est occupé de la description des diverses dosages dont l'ensemble permet l'analyse élémentaire. Dans cet aide mémoire, l'Auteur ne traite que ce qui concerne les principes immédiats, et termine ainsi l'exposé de nos connaissances sur l'analyse des matières végétales. Les laboratoires agricoles n'ont pas besoin d'un traité permettant la séparation de toutes les espèces chimiques élaborées par les plantes; aussi M. Alquier s'est-il contenté d'indiquer comment on doit doser les composés organiques dont la détermination fait connaître la valeur industrielle et alimentaire des substances végétales. On trouve décrits en détails dans ce volume les modes de séparation et de dosage des principales matières azotées, grasses et hydrocarbonées des végétaux, ainsi qu'un aperçu sur l'état actuel de nos connaissances à ce sujet. L'Auteur permet ainsi à ses collègues de profiter de son expérience sur la question, car il a été à même, au Laboratoire de recherches de la Compagnie des Voitures, d'analyser un grand nombre d'échantillons des substances végétales les plus diverses pouvant être consommées par les animaux. Il faut espérer qu'il contribuera à faire écarter de la pratique courante certains procédés qui sont défectueux, ou compliqués, ou incomplets. — *x*.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF.

Digitized by Google

DU VOLUME EN UROLOGIE

Travail rénal - Volume et Urine types - Coefficient dynamique

PAR M. J. WINTER
Chef de laboratoire à la Faculté de Médecine de Paris.

Quelle est, en urologie, la signification du volume? De quels éléments immédiats dépend ce volume? On l'ignore absolument[1].

On admet que les fluctuations de l'urine dépendent de la boisson, de l'alimentation et de mille circonstances fortuites inaccessibles à l'analyse.

Cette dépendance, pour quelques-unes de ces causes, est certaine, car il est évident, *a priori*, que le liquide perdu par la voie rénale a besoin d'être remplacé par de la boisson, et que les substances dissoutes entraînées par l'urine ne peuvent provenir, de près ou de loin, que des aliments solides ingérés. Mais comment tenir compte de cette dépendance? Comment l'exprimer? Et, d'ailleurs l'élimination rénale est-elle cause ou effet?

Autre question. Quelle est, dans la quantité d'urine éliminée, la part imputable à l'influence du poids corporel de l'individu? Il est évident en effet qu'un homme de 100^{kg} doit, dans le même temps, uriner *plus* qu'un enfant de 15^{kg}. Mais combien plus?

Voilà, certes, une question embarrassante. Dans l'état actuel de nos connaissances on peut seulement répondre qu'il est logique de penser que le plus lourd doit fournir *plus* d'urine que le plus léger. L'expérience, d'ailleurs, justifie cette supposition. Mais c'est tout ce que l'on peut affirmer *a priori*, et notre ignorance devient *absolue* à partir du point même où ces évidences immédiates s'effacent.

C'est encore un fait d'expérience journalière qu'un même sujet peut émettre des quantités d'urine *extrêmement* variables dans le même temps. Où s'arrête la zone de son pouvoir émissif? Où commence celle de son voisin de dimensions différentes? Quelle est la cause immédiate de ces variations?

Dans la pratique courante, dans les livres, dans les mémoires, on parle constamment de volume *normal*, d'urine *normale*. Ce mot *normal* est dans toutes les bouches, à la pointe de toutes les plumes urologistes. Une expression aussi courante doit avoir sa *définition précise*. Cette définition je l'ai recherchée et ne l'ai trouvée *nulle part*. C'est étrange!

Qu'est-ce donc qu'une urine *normale?* Cela existe-t-il seulement? Je poserais cette dernière question à cent personnes qu'elles me répondraient toutes : certainement cela existe. Mais si je les priais de me la définir elles ne sauraient me répondre.

Une urine normale est-ce celle qui ne renferme pas d'éléments *anormaux?* Mais alors que de polyuries normales, que d'urines normales de malades et de moribonds!

Est-ce l'urine d'un homme normal? Soit; mais qu'est-ce qu'un homme normal? Entre quelles limites la composition d'une urine peut-elle varier pour demeurer dans la zone de l'homme normal?

Une urine normale répond-elle à une densité fixe, à une toxicité déterminée? On l'a dit, mais sans en fournir les raisons.

Les nombreuses questions que l'on pourrait ainsi poser, amèneraient, chacune, son objection et sa contradiction.

En somme, dans cette partie de l'urologie, nous n'avons en face de nous que des *inconnues*.

Dans la pratique on désigne comme *normaux* un volume et une constitution *moyens*. Ces moyennes, avec lesquelles on démontre tout ce que l'on veut, sont peut-être *partiellement* exactes. Mais en quoi sont-elles exactes? En quoi incertaines ou fausses? On ne saurait le dire. La seule chose certaine, c'est que le *volume* moyen généralement adopté, ne peut s'appliquer à tout le monde; et si j'en juge par les multiples constitutions moyennes que les auteurs indiquent comme normales pour la composition urinaire, je suis obligé d'en conclure que quelques-unes d'entre elles au moins sont fausses. Lesquelles?

Nulle part je ne constate de tentative sérieuse en vue d'aboutir, ne serait-ce qu'à une conception rationnelle de l'émission urinaire et de ses fluctuations. Cette conception, si même elle était pratiquement inapplicable, aurait du moins l'avantage de définir l'objet pratique des recherches à faire, d'en circonscrire le champ d'investigation et d'attacher un sens théorique au volume et à la constitution chimique de l'urine.

Les innombrables travaux effectués sur l'urine depuis un siècle, depuis la découverte

1. *C. r.*, 3 et 10 mars 1902.

Digitized by Google

de l'urée, ont surtout profité à la chimie. Elle a trouvé là une mine presque inépuisable de substances intéressantes et de motifs d'analyses.

Ces travaux profiteront également à la physiologie le jour où il existera une base rationnelle d'interprétation des résultats chimiques ; le jour où l'on connaîtra la *loi* des variations des éléments dosés, et où l'interprétation, dégagée des rivalités d'école, revêtira le caractère précis d'une science exacte.

L'urine est, incontestablement, l'image de la marche des transformations dans l'organisme, ou, pour le moins, de quelques-unes d'entre elles, car certaines intéressent des émonctoires autres que le rein. Ces transformations sont toujours corrélatives à des manifestations dynamiques des organes.

L'urine émise renfermant une partie des produits de ces transformations, on a pensé qu'il serait possible, par cela même, de remonter aux manifestations dynamiques correspondantes. C'est ainsi que, depuis longtemps en physiologie, s'est posé le problème de l'urine. On n'y vise que les substances dissoutes ; le volume n'y apparaît pas.

Il saute aux yeux que l'urine, n'entraînant qu'une *partie des déchets* du travail organique, ne peut fournir qu'une partie des données nécessaires à la solution définitive du problème posé, surtout si, à l'exemple de travaux récents, on ne tient compte que de l'un ou de l'autre des éléments entraînés.

Dans ces conditions sommaires la solution se présente avec tous les caractères de l'indétermination et l'interprétation y peut évoluer, sans crainte, au gré de toutes les fantaisies.

La question touchant de près l'étude qui va suivre je me permets d'y insister et de préciser davantage ma pensée.

Soit Q, la quantité de chaleur équivalente au travail effectué dans les diverses parties de l'organisme pendant la période d'émission urinaire considérée. Cette chaleur et ce travail ont leur source dans l'ensemble des transformations chimico-physiques accomplies durant cette période.

Soient $q_1, q_2, q_3, \ldots q_n$, les quantités respectives de chaleur qui correspondent à la formation de l'urée, de l'acide carbonique, de la bile et... de tous les éléments divers élaborés pendant ce temps et destinés à l'expulsion soit rénale, soit pulmonaire, soit intestinale, etc.

On a par définition : $Q = q_1 + q_2 + q_3 + \cdots q_n$.

Comme le rein n'entraîne qu'une partie de ces éléments élaborés, il est clair que l'analyse de l'urine ne fournit pas *tous* les termes correspondants à cette somme et ne peut, par conséquent, pas suffire à l'établir.

C'est ce problème insoluble que les urologistes cherchent à résoudre. Quelques-uns prétendent même le faire par le seul dosage soit de l'urée soit de l'acidité ou des phosphates.

Leur rêve ne se réalisera que le jour où ils auront fait connaître les relations, générales ou particulières, qui existent certainement entre les divers termes de la somme $q_1 + q_2 + q_3 + \ldots q_n$. A l'heure qu'il est ces relations ne sont pas connues. Des recherches d'un ordre très général permettent seulement d'en soupçonner l'existence.

Au lieu de s'attacher à la fixation directe de la somme Q par la détermination de ses éléments q_1, q_2, q_n, qu'on ne peut atteindre dans leur totalité, on peut, pour commencer, s'efforcer de rechercher une quantité qui lui soit proportionnelle ou équivalente.

C'est ce *nouveau* problème que j'ai tenté de résoudre par la voie urinaire. Je ne prétends nullement satisfaire d'emblée toutes les convoitises de la science, car la question est complexe et intéresse à la fois la chimie et les diverses branches du dynamisme physiologique. Mais en établissant une équation rationnelle de l'émission urinaire, en fonction de constantes *propres* à l'Individu et de variables définies, empruntées au jeu même de son organisation ; en déduisant de cette équation une expression équivalente à Q et quelques conséquences pratiques immédiates, j'aurai fait faire au problème un grand pas dans sa marche vers son idéal scientifique.

Equations urinaires.

Voici d'abord la question dans ses lignes générales.

Chez les êtres vivants l'harmonie générale des fonctions, harmonie nécessaire au maintien des caractères de l'Individualité et de l'Espèce, constitue une grande loi naturelle d'une valeur éminemment scientifique. Cette loi, d'ailleurs, n'est nullement incompatible avec l'évolution de ces caractères spécifiques à travers les siècles.

Elle nous enseigne que l'activité de l'une quelconque des fonctions *essentielle* et *continue* de l'Individu, doit, à tout instant, être *proportionnée* à l'activité des autres.

Digitized by Google

S'il pouvait en être autrement la notion de *maladie*, par exemple, n'aurait pas de sens. Cette notion, au contraire, est un corollaire naturel de cette loi et répond à la conception la plus simple et la plus philosophique que l'on puisse formuler de *l'état de maladie* : Si *l'une* quelconque des fonctions organiques s'exalte ou se déprime, *tout* l'organisme tombe en souffrance.

De cette manière aussi l'idée de *limite* se glisse naturellement dans les préoccupations de la chimie physiologique, car pour rester concomitantes, les actions combinées de l'organisme doivent se *limiter* d'elles-mêmes.

J'ai beaucoup insisté, en 1896 [1], sur ce principe des limites en physiologie où il est complètement ignoré, et où, cependant, il prime tous les autres. J'ai même indiqué, à l'époque, quelques limites de transformations intra-humorales. Mais, en les démarquant, on en a maintes fois dénaturé le sens.

Plus loin nous aurons à faire une nouvelle application de ce principe qu'il était nécessaire de rappeler ici.

La fonction rénale est l'une des *grandes* fonctions *continues* de l'organisme. C'est à son action que le sang et les humeurs en général sont, en partie, redevables de la constance de leur régime constitutionnel.

Si nous pouvions déterminer l'intensité de cette action nous aurions une quantité qui, d'après la loi précédente, serait proportionnelle à l'activité générale pendant la période d'observation.

Pour y arriver, il nous faut avant tout rechercher comment la question se présente à l'analyse.

Pour les uns, l'urine est une élaboration spécifique des cellules rénales ; pour les autres, pour V. Koranyi notamment, c'est du sérum.

Pour moi ce n'est rigoureusement ni l'un ni l'autre, car le rein, par ses éléments anatomiques auxquels les histologistes prêtent toutes sortes de propriétés occultes, n'est qu'un *appareil* réalisant un certain *mécanisme ;* et le constituant fondamental de l'urine : l'urée, n'est pas le constituant fondamental du sérum.

Analytiquement il importe de ne retenir, tout d'abord, que ceci : les éléments de l'urine cheminent dans le sang, *libres* ou *dissimulés ;* le rein les en extrait à la faveur du dissolvant propre du sang ; les éléments *propres* du sérum *limitent* cet épuisement qui représente un certain travail.

Alors, en laissant de côté, pour commencer, le *mécanisme* rénal et son *appareil anatomique*, l'analyse ramène la question à des considérations assez simples.

Dans tout ce qui suit j'emploierai l'un pour l'autre les mots *sérum* et *plasma* pour désigner la dissolution sanguine — C'est bien le plasma qui circule dans les vaisseaux, mais il ne diffère du sérum que par sa fibrine et il n'est guère possible de considérer celle-ci comme matière dissoute ; c'est une substance semi-fluide, semi-dissoute, passant facilement d'un état à l'autre suivant les besoins. Dans les expressions ci-dessous, c'est donc en réalité, la vraie dissolution, le sérum, qui entre en ligne de compte.

J'appelle volume S la totalité du vide vasculaire occupé par la partie dissoute du sang. S est donc une limite supérieure.

Le sang s'épuisant dans le rein par portions successives, soit V la somme des volumes partiels d'urine accumulés dans la vessie pendant une révolution sanguine totale ; soit r la concentration de ce mélange ; la totalité des matières enlevées au sang sera donc Vr.

D'autre part, sous l'influence de cet épuisement, chaque unité de volume du plasma subit une certaine modification $(c_1 - c_0)$, indéterminée, de sa concentration. La modification totale, pour une révolution entière, sera donc $S(c_1 - c_0)$.

Comme la perte du sérum doit être égale au gain urinaire, on aura :

$$Vr = S(c_1 - c_0) \quad \text{ou} \quad V = \frac{S}{r}(c_1 - c_0).$$

S'il s'agit de plusieurs révolutions sanguines, comme c'est le cas dans la pratique courante, on écrira : $Vr = nS(C_1 - C_0)$, n, étant le nombre de révolutions correspondant au temps considéré.

Telle est l'équation urinaire fondamentale.

Elle fixe de suite le nombre et la nature des éléments dont le volume d'urine dépend immédiatement. Les quantités S, V, r, qui y figurent, sont complètement déterminées ; ce sont, en effet, des entités physiologiques susceptibles d'être mesurées.

Pour fixer le sens de $(c_1 - c_0)$ *qui renferme la part du hasard*, calculons la concen-

1. *Arch. générales de physiologie*, 1896, 8, 115.

Digitized by Google

tration c_2 du plasma *après* son épuisement, sa concentration initiale, celle avec laquelle il arrive au rein étant c_1 ; on trouve :

$$c_2 = \frac{Sc_1 - Vr}{S - V};$$

c'est le rapport entre la matière dissoute et le volume du sérum qui subsistent après l'épuisement.

Mise sous la forme $\frac{V}{S} = \frac{c_2 - c_1}{c_2 - r}$, cette expression montre que tant que V est plus petit que S, ce qui est indispensable, r reste inférieur à c_1 ; cela signifie que la concentration de l'urine *ne peut jamais atteindre celle du sérum* circulant.

L'expérience vérifie ce fait simple, que je ne trouve signalé nulle part. Il en résulte que l'action rénale, quel qu'en soit le mécanisme, opère une *sélection* parmi les éléments actuels du sérum. Cette sélection représente un *travail* comparable au travail effectué par l'évaporation d'une solution où la sélection consiste à séparer le dissolvant des substances dissoutes.

C'est ce travail que je vais m'efforcer d'établir et que je considère comme *proportionnel à la quantité* Q *définie plus haut.*

A cet effet, et pour abréger les explications, je vais invoquer un postulat qui est déjà dans l'esprit de tout le monde, que les faits justifient et qui découle directement du principe de l'automatisme de la vie réglant la constance du régime constitutionnel de l'organisme.

Le voici : *Le plasma arrive au rein avec son volume* S *et un excès de matières dissoutes ; il quitte le rein avec son volume diminué et, sous une concentration augmentée, avec sa quantité normale,* Sc_0, *de matières dissoutes.*

S'il en était autrement, le sérum subirait les plus étranges modifications.

Pour bien comprendre le sens de ce postulat il importe de se rendre compte que le plasma épuisé par l'action rénale quitte le rein avec un volume moindre que S° de la quantité V enlevée. C'est cette diminution de volume qui, au cours de la révolution sanguine suivante, permet aux organes d'évacuer leur trop-plein dans le sang, lequel revient au rein avec son volume plein, S, et une certaine quantité de matières recueillies en passant et auxquelles il sert de véhicule ; mais ces matières ne font pas partie intégrante de sa constitution chimique propre : il leur sert de « *poubelle* » et les déverse dans le « *tombereau* » rénal. S'il pouvait abandonner au rein ces matières à l'état *sec*, celles qui resteraient et qui appartiennent en propre à la dissolution plasmatique, seraient dissoutes dans le volume S sous la concentration C_0. L'expression de leur poids total serait donc : Sc_0. Mais, en perdant sa *surcharge* d'éléments, le sang perd également un volume V d'eau. Ses éléments propres resteront donc dissous dans le volume (S — V) sous une concentration c_2 plus grande que c_0. Sous ce nouveau volume l'expression de leur poids étant (S — V) c_2, on a donc : $Sc_0 = (S - V)\, c_2$, ou : $c_2 = \frac{Sc_0}{S - V}$; comme on a également (voyez plus haut) : $c_2 = \frac{Sc_1 - Vr}{S - V}$, on tire facilement de cette double valeur de c_2, la double équation :

$$Sc_1 - Vr = Sc_0 = c_2(S - V).$$

dont la première, qui peut s'écrire : $S(c_1 - c_0) = Vr$, est notre équation fondamentale. Nous la retrouvons ici à la faveur de notre postulat qui précise le sens resté indéterminé de la quantité $(c_1 - c_0)$. Il résulte, en effet, de ce postulat et des explications qui l'accompagnent que $(c_1 - c_0)$ est, par unité de volume de plasma, l'*excès* de matières dont le sang s'est chargé pendant la révolution sanguine qui finit. $S(c_1 - c_0)$ est donc l'*épave* d'un travail *déjà effectué.* C'est le travail *actuel* du rein qui doit l'éliminer. On confond invariablement ces deux travaux absolument distincts. Le travail rénal dont nous allons nous occuper ci-après est, en effet, l'expression de l'action fonctionnelle *actuelle* du rein, action qui, d'après la loi mentionnée plus haut, est proportionnelle à l'activité *générale* du moment et équivalante à $Q.S(c_1 - c_0)$, au contraire, représente la portion *incomplète* des produits du travail organique total Q_1 effectué pendant la révolution sanguine *précédente.*

En termes plus simples : Pour éliminer les produits $S(c_1 - c_0)$ que l'organisme a élaborés *précédemment* en effectuant le travail Q_1 le rein fait un effort correspondant au travail Q *actuel* de l'organisme.

Si l'on n'examine que l'urine d'une période courte, Q et Q_1 sont *absoluments distincts.* Mais si l'on examine l'urine mélangée de plusieurs révolutions sanguines, l'urine de 24 heures par exemple, Q et Q_1 ne diffèrent que d'une très petite quantité parce que le rein n'épuise à la fois que des portions successives minimes de sang. Q et Q_1 se superposent alors à peu près complètement.

Avant de terminer ce chapitre, je tiens à dire quelques mots des constantes S et c_0 sur la connaissance desquelles repose la détermination du travail rénal.

Digitized by Google

Pour le sérum, c_0 est ce *niveau* constitutionnel *constant* que le travail des organes s'emploie incessamment à modifier et à rétablir. Il répond à l'abaissement (— 0°,55) du point de congélation que j'ai signalé en 1895 (*C. r.*, Novembre). Ce serait le poids des substances *propres* du sérum, dissoutes dans *un* cc. de son volume, si ce volume était S et ne renfermait pas de substances étrangères de passage. D'après ce qui précède, cette condition ne serait remplie que si *tout* travail organique cessait. c_0 est donc une *limite* que, de son vivant, l'organisme ne réalise jamais. C'est l'équivalent de l'*horizontale* pour la surface d'un liquide en mouvement comme l'eau de mer; tant qu'il y aura des vagues en mer, tant que la terre tournera, le niveau de la mer ne sera jamais absolument horizontal. Cette ligne *horizontale* n'en existe pas moins. J'ai fait en 1895 la même remarque au sujet de l'abaissement *limite constant* du point de congélation du sérum. Comme on a trouvé des sérums présentant des abaissements différents et variés, ce qui est fort logique, on a vivement critiqué mon résultat Ces critiques ne s'adressent pas à mon énoncé dont on a supprimé le mot *limite*, mais à l'énoncé *ainsi modifié* et aux déterminations d'autres observateurs qui, ayant trouvé le même nombre (— 0°,55), l'ont considéré comme rigoureusement constant *sans* la condition de limite. C'est dans cette notion de limite que réside, pour les recherches en question, la différence entre le sens de mes résultats et celui des résultats de même espèce fournis par d'autres observateurs. La même remarque s'applique à toutes les limites (suc gastrique, lait), que j'ai publiées à l'époque et que l'on a critiquées et dénaturées de la même manière inconsciente.

La valeur de c_0 que j'ai employée dans les calculs qui suivent est: 0,0916. Je dirai ultérieurement comment je l'ai obtenue. Cette valeur est applicable à tout le monde.

S est une constante actuelle de l'Individu ; elle dépend du poids du corps, et par conséquent se modifie à travers la vie. — Théoriquement S dépend du volume de l'Individu ; mais comme le poids spécifique du corps varie relativement peu, d'après les auteurs, la petite erreur qui résulte de la substitution du poids au volume, influe fort peu sur les résultats dans les applications pratiques.

J'ai déterminé S à partir de l'urine ; le résultat trouvé par cette voie, en fonction des poids du corps, est voisin de ceux que les auteurs ont obtenus par des mesures directes. Je n'en dirai pas davantage ici pour ne pas m'écarter de mon sujet. Cette question, comme celle du nombre *n* de révolutions sanguines dans un temps donné, sera mieux à sa place ailleurs.

Travail rénal.

Des deux équations ci-dessus: $Sc_1 - Vr = Sc_0 = c_2(S - V)$, la seconde: $c_2(S - V) = Sc_0$, représente l'état final du sérum épuisé. Si l'épuisement s'arrête à la concentration c_2, c'est qu'à cette concentration la résistance qu'oppose le sérum à l'épuisement fait équilibre à l'aspiration rénale. Ce point est capital.

De cette résistance je veux seulement dire ici qu'elle est due aux liaisons qui, dans l'enceinte de la dissolution sanguine, existent entre les éléments dissous et le dissolvant dont elles *gênent* la libre expansion en dehors des limites de cette enceinte.

En diminuant le volume par voie de sélection, dont l'évaporation est le mode le plus connu et le plus simple, on exalte cette résistance parallèlement à la concentration effectuée, tant qu'il ne se produit aucun changement d'état dans le milieu. Dans ces limites l'épuisement serait totalement réversible par voie de *détente osmotique*[1] si l'urine cessait de cheminer dans le rein et d'y subir certaines modifications.

D'après cela, en considérant : 1° que le travail de détente, s'il se produisait, serait égal au travail d'épuisement ; 2° que, dans la limite des faibles épuisements, en jeu ici, la force avec laquelle se ferait cette détente serait à tout instant *proportionnelle* à la concentration, on peut calculer le travail d'épuisement par le rein, au moyen de la concentration, à un facteur constant près.

L'équation $Sc_0 = c_2 (S - V)$, ci-dessus, spécifie, en effet, que le produit cS, dont l'état final est $(S - V)\, c_2$, est constant pendant l'épuisement.

En posant $Sc_0 = k$ on a donc, à un moment donné : $c = \frac{k}{S}$ comme force proportionnelle unique.

Le travail élémentaire de cette force, pendant un temps très court, est $-\frac{k}{S}\, dS$ (le signe — correspond à l'épuisement).

1. Toute action osmotique est un effet de *détente* de la dissolution active. L'épuisement du sang, dans le rein, ne saurait être considéré comme un travail osmotique direct, car le sérum est *épuisé* et non *épuisant*, et l'urine entraînée ne saurait être à la fois le *produit* et la *cause* de cet épuisement.

Digitized by Google

En intégrant entre les limites S et (S — V) on trouve, pour le travail total, pendant *une* révolution sanguine, et à un facteur constant près, l'expression Sc_0 Log nat. $\frac{S}{S - V}$.

C'est cette quantité que je considère comme *proportionnelle* au travail total de l'organisme pendant la période considérée.

On peut remarquer, toutefois, que dans les cas rares où l'épuisement du sérum deviendrait *excessif*, le résultat fourni par cette formule augmenterait un peu plus vite que le travail réel. Pratiquement, cette restriction n'a pas d'intérêt, les variations des deux nombres étant de même sens et l'épuisement étant rarement très considérable.

Dans la pratique courante on n'examine que des mélanges d'urine de n révolutions. Le travail correspondant est alors $nSc_0 \log \frac{nS}{nS - V}$, ou nSW si l'on pose W = travail par unité de volume de plasma.

L'expérience montre que le travail ainsi calculé ne suit pas systématiquement les fluctuations des éléments urinaires. Cela est conforme à ce que nous pensions *a priori* de cette quantité qui doit, en revanche, varier avec l'intensité du travail général, s'élever, par exemple, chez l'enfant qui se développe, s'abaisser chez les vieillards, chez les malades et les personnes inactives. C'est bien là ce que démontre l'expérience.

Remarquons, en passant, que de tous les éléments urinaires le *volume seul* figure dans la formule de ce travail.

Volume type et coefficient dynamique.

J'ai appliqué les calculs que je viens d'indiquer à près de 800 urines quelconques. J'en donnerai ci-dessous quelques exemples.

Les résultats obtenus pour le travail rénal (nSW) représentent chacun le travail *moyen* pour le temps considéré. Cette moyenne est très avantageuse pour la pratique.

La possibilité de déterminer, dans un cas quelconque, le travail nSW équivalant à Q, représente un résultat pratique considérable, susceptible de donner à l'examen urinaire une portée et une orientation nouvelles et précises.

Il est un autre résultat qui découle aussi très aisément des relations qui précèdent : c'est la possibilité de fixer, pour le volume, un terme de comparaison *défini*, applicable à tous les cas.

On y arrive en déterminant le type urinaire qui répond à une relation simple et remarquable entre le travail nSW et les produits $nS(c_1 - c_0)$ éliminés.

Pour fixer ce type nous allons partir d'un type théorique irréalisable, mais susceptible de nous conduire très facilement à l'autre.

A cet effet, nous supposerons que la substance du corps soit *une* et *homogène* et que ses transformations, en des temps égaux, soient égales et effectuées également par les divers systèmes fonctionnels de l'individu.

Le poids de la substance transformée pendant *chaque* période n et destinée à l'expulsion rénale ultérieure serait : $nS(c_1 - c_0)$.

Le travail rénal, pour des *périodes* de même durée, serait invariablement nSW. On aurait donc constamment dans l'urine :

$$\frac{nSW}{nS(c_1 - c_0)} = k \text{ const.}$$

Dans la réalité la substance du corps et les fonctions sont hétérogènes, le travail variable et l'élimination des produits $nS(c_1 - c_0)$ assez éloignée du moment de leur formation ; k pourra donc varier d'autant plus que la période n considérée sera plus courte.

Mais par cela même que, distincte des autres, chaque fonction effectue invariablement les mêmes transformations, leur concours régulier, dans des cas particuliers parfaits, doit aboutir à la production d'un mélange *moyen* de substances diverses, autrement dit, d'une substance moyenne assimilable à une substance homogène, si la période n considérée est assez étendue, comprenant un temps de travail et un temps de repos.

Dans ces cas, qu'on peut prévoir assez rares, on aura, comme ci-dessus : $\frac{nSW}{(nS\ c_1 - c_0)}$ $= k$ *const.* Comme, d'ailleurs, $nS(c_1 - c_0) = Vr$, il en résulte :

$$(1) \qquad nSW = knS(c_1 - c_0) = kVr,$$

Entre ces équations (1) on peut d'abord éliminer V. S disparaît du même coup. On en tire de la sorte :

$$(2) \qquad r = f(c_1 - c_0).$$

Digitized by Google

Cette nouvelle équation renferme la variable ($c_1 - c_0$) et la quantité k qui peut elle-même varier dans une proportion inconnue. Mais si k était une constante quelconque cette équation (2) se ramènerait à une simple relation entre r et ($c_1 - c_0$) et, pour chaque valeur particulière de ($c_1 - c_0$), fournirait une valeur correspondante de r. Celle-ci mise dans l'équation fondamentale donnerait le volume cherché.

Dans le cas d'équilibre parfait des fonctions, k doit être constant pendant toute la durée de cet état; cela résulte de ce que nous en avons dit plus haut. Tout se ramène donc à déterminer les valeurs de ($c_1 - c_0$) et de k qui conviennent à ces cas. Il faut, naturellement et avant tout, rechercher quelles sont les conditions physiologiques qui peuvent rendre k constant.

Je pourrais me contenter d'indiquer les résultats que m'a donnés l'expérience. Mais rien ne désignant, *a priori*, une urine correspondant à ces conditions, je crois utile de résumer l'idée directrice, théorique, qui doit guider dans cette recherche. Cela me permettra de revenir un peu sur la notion de *limites* dans le fonctionnement organique..

La quantité k serait constante si, pendant la durée de l'observation, le travail nSW effectué en des temps égaux était invariable et de même espèce fonctionnelle.

Dans ces conditions les produits nS ($c_1 - c_0$) auraient, en effet, une constitution homogène invariable et leur poids, pour les mêmes temps, serait constant.

Si, sacrifiant aux habitudes courantes, on ne tenait pas compte de l'automatisme de la vie, il serait facile d'imaginer un très grand nombre d'états différents susceptibles de rendre k constant.

En en tenant compte on peut, au contraire, par voie analytique, prévoir le seul cas où cette constance est compatible avec la concomitance générale des fonctions.

L'automatisme de la vie impose des limites aux transformations, et une limite aussi au développement de l'individu. Je ne saurais trop insister sur ce point.

Ces limites, dont on ne s'est jamais préoccupé, sont engendrées par les transformations elles-mêmes qui se créent un milieu dans lequel elles cessent d'être possibles à partir d'un certain moment.

Les vitesses de transformation, en d'autres termes, décroissent très rapidement avec certaines modifications du milieu produites par ces transformations. L'organisme est admirablement agencé dans ce but.

Dans les humeurs, par exemple, ces limites sont liées à la *concentration*, c'est-à-dire qu'elles sont déterminées par l'activité combinée des agents chimiques (ferments) et de la circulation capillaire locale. Si à un moment donné l'activité chimique tend à prédominer, la concentration, par voie de conséquence directe, augmente rapidement; mais, par cela même qu'elle augmente, cette concentration ralentit cette activité chimique qui l'engendre.

Cet effet modérateur s'accentue, *a fortiori*, quand à une augmentation de l'action chimique se joint un abaissement de l'activité circulatoire.

Les faits que j'ai signalés en 1893, 1895, 1896 et 1900 démontrent amplement l'existence de ce mécanisme que l'on ignorait totalement. L'épuisement du sang par le rein que je viens d'étudier en est une nouvelle preuve. La théorie que j'ai formulée de la fonction gastrique n'a pas d'autre base, et *seule* elle est capable de rendre compte de tous les faits observés; en même temps elle leur imprime une valeur pratique immédiate.

Il existe d'autres mécanismes modérateurs que celui que je viens de rappeler et dont les actions osmotiques ne sont qu'une manifestation particulière.

La constance du régime constitutionnel de l'Espèce et de l'Individu est la résultante du jeu combiné de ces actions modératrices qui s'enchevêtrent dans les actes fonctionnels de la vie. Certes, il n'est pas toujours aisé de les démêler et d'en suivre les fluctuations. Mais c'est là une *difficulté* d'analyse et non pas, comme on le pense trop facilement, une *impossibilité*. Le plus difficile, en général, c'est la fixation des constantes; car une mesure, un dosage isolés, effectués sur un liquide organique, ne représentent que l'une quelconque des positions, en nombre infini, que l'élément humoral mesuré ou dosé peut occuper sur la courbe de ses oscillations.

Ce n'est pas cette position *isolée* qui caractérise un état, c'est l'oscillation entière avec son amplitude, sa durée, ses limites, son axe. Les recherches récentes de V. Koranyi, par exemple, sur la cryoscopie urinaire; celles sur le même sujet de M. Bousquet (thèse de Paris) fourmillent d'erreurs de cette nature. D'ailleurs l'urologie clinique tout entière est passible de la même critique.

Revenons maintenant à notre sujet et prenons l'enfant au premier âge. Son urine, on le sait, est diluée et abondante; cela veut dire que le travail général nSW est considérable et que les produits nS ($c_1 - c_2$) éliminés par le rein sont, proportionnellement, peu abondants. Ce fait d'observation était facile à prévoir, car l'enfant fixant de la matière nécessaire à son développement, ses éliminations doivent, pour un même travail total

Digitized by Google

effectué, être moindres que chez l'adulte. Chez l'enfant, K, dans les meilleures conditions de travail, doit donc s'élever. On verra plus loin ce que donne l'expérience complétée par le calcul du travail.

Mais cet accroissement du rapport $k = \frac{nSW}{nS(c_1 - c_0)}$ chez l'enfant aura *nécessairement* une limite; car pour effectuer à la fois le travail d'assimilation et celui strictement indispensable à la marche de ses fonctions continues, le petit organisme transformera *un minimum nécessaire* de substances dont les déchets représenteront *un minimum* d'éléments $nS(c_1 - c_0)$ à éliminer. k tendra donc vers une limite *maxima* en même temps que $nS(c_1 - c_0)$ tendra vers sa limite *minima*.

A mesure que k se rapprochera de cette limite, le travail général, et en particulier le travail d'assimilation, se ralentiront; k baissera et les produits éliminés remonteront, et ainsi de suite. Ainsi s'établiront des oscillations incessantes.

La manifestation extérieure de cette marche de k vers sa limite supérieure est la lassitude et le besoin de repos. C'est en *dormant* que l'organisme *modère* le travail général en suspendant celui de toutes les fonctions volontaires. Grâce à cette restriction, le travail de développement peut se poursuivre même et surtout pendant le sommeil.

On sait d'ailleurs que l'enfant du premier âge dort beaucoup.

Le développement de l'Individu aussi a une limite, et les conditions qui la déterminent sont fort intéressantes mais ne pourront être vérifiées expérimentalement qu'après de longues années d'observation.

Au fur et à mesure que ce développement de l'Individu se rapproche de sa limite qu'il n'atteint guère que vers le milieu de la vie, les oscillations de k doivent perdre leur amplitude de l'enfance et tendre vers une certaine valeur fixe, la *même pour tout le monde*, correspondant au développement définitif.

k prendra cette valeur fixe, chez l'adulte, chaque fois que les fluctuations du travail, pendant la période d'observation, seront rigoureusement compensées dans le temps et dans leur amplitude.

Cela n'est théoriquement possible que si, pendant la durée de l'observation comprenant des temps de repos et de travail équivalents, le poids de l'individu ne varie pas.

C'est le travail effectué dans ces conditions que j'appelle *travail bien compensé*. Et c'est le rapport k correspondant à ce travail qui représente le rapport cherché. Il correspond au *sommet* du développement de l'individu et à des oscillations régulières du travail organique.

Théoriquement il ne doit se rencontrer qu'à l'âge mûr. De fait on en trouve des exemples à partir de l'âge adulte, parce que dans le voisinage du sommet de la courbe du développement, ses fluctuations et celles du poids individuel, pendant la période d'observation, sont très minimes chez les personnes ayant une existence très régulière.

Cette valeur limite de k doit *nécessairement* correspondre à une valeur et à une constitution de $(c_1 - c_0)$ identiques pour tout le monde; cela résulte précisément et toujours du même principe de la constance constitutionnelle de tous les Individus de l'Espèce. Les dimensions des Individus peuvent varier: mais le travail, par *unité* de dimension, est indépendant de ces modifications extérieures s'il est bien conditionné et s'il peut l'être. La constance moyenne de la température normale, du nombre des pulsations, etc., en sont la preuve.

Il en résulte, par voie de conséquence, d'après les équations (1) et (2), que W et r seront également invariables; et les volumes d'urine émis, sous ce régime compensé, par deux sujets différents pendant le même temps, seront entre eux comme les constantes individuelles S et S'; c'est-à-dire que l'on aura : $\frac{V}{V'} = \frac{S}{S'}$ en même temps que $r = r'$; $w = w'$, etc.

A ces caractères ajoutons-en un autre, insuffisant à lui tout seul, mais qui complète les précédents. Je l'ai signalé en 1896 (*Arch. gén. Physiol.*, 8, 536) et exprimé de la manière suivante : « *Les masses moléculaires moyennes (de l'urine) oscillent étroitement autour d'une limite constante voisine de 60.* »

Il s'agit du poids moléculaire obtenu par la formule de M. Raoult et que j'ai utilisé pour la première fois, à l'époque, dans l'étude des propriétés de plusieurs liquides humoraux.

Cette masse 60 est l'une des caractéristiques générales des urines bien compensées.

Les masses moléculaires que l'on a, depuis cette époque, cherché à introduire en urologie *n'ont de moyen que le nom* puisque les chlorures en sont arbitrairement bannis. Elles n'ont plus, par conséquent, ni la signification ni le caractère de *convergence* qui sont leur raison d'être et que nous pouvons utiliser ici.

Digitized by Google

La recherche des valeurs de ($c_1 - c_0$) et de k répondant à notre question se trouve maintenant très simplifiée.

Nous ne pouvons demander ces valeurs qu'à l'expérience. Il nous suffira pour cela de trouver deux urines réunissant tous les caractères que je viens d'indiquer. Elles doivent, théoriquement, fournir les mêmes nombres respectifs pour ($c_1 - c_0$) et pour k. Ce seront les nombres cherchés.

Les urines qui présentent l'ensemble de ces caractères sont rares. On ne trouve même jamais une coïncidence absolue. C'est assez logique. Mais la pratique fournit fréquemment des urines suffisamment voisines des conditions prévues pour justifier la théorie par l'expérience.

Avant de donner la valeur limite de ($c_1 - c_0$) que l'observation, poursuivie pendant huit ans, m'a fournie, je vais donner, ci-dessous, quelques exemples numériques tirés des 800 urines auxquelles j'ai appliqué le calcul nSW du travail.

Dans le tableau qui suit, ce travail est calculé en logarithmes vulgaires.

La formule de ce travail renfermant la quantité Sc_0 qui représente le poids de la totalité normale des substances dissoutes dans le sérum, le nombre qu'elle fournit dans chaque cas particulier à la signification d'un poids, équivalent à un travail.

Chose curieuse ! dans ces conditions de calcul et d'expression du travail la constante k du régime *compensé* devient 1. Cela veut dire que le nombre qui, dans ces cas, exprime le travail rénal pour le temps t, est égal au poids, en grammes, des éléments urinaires entraînés pendant ce temps. Ces éléments forment donc bien, dans ces cas de compensation, un mélange de constitution invariable, une *substance moyenne* assimilable à une substance homogène, comme la théorie le prévoit.

Le tableau ci-après renferme, en outre, la valeur de Vr fournie par l'urine (éléments fixes de l'urine pour le volume V) et les quantités k et ($c_1 - c_0$) correspondantes :

nSW.	Vr.	k.	$c_1 - c_0$.	Remarques.	nSW.	Vr.	k.	$c_1 - c_0$	Remarques.
196,2	129,4	1,51	0,0083	Adulte.	50,40	52,2	0,96	0,0045	Adulte.
77,6	77,3	1,00	0,0048	»	50,0	85,2	0,58	0,0057	»
67,3	52,2	1,28	0,0047	»	46,4	32,4	1,43	0,0028	»
65,2	59,8	1,09	0,0041	»	43,7	42,5	1,03	0,0027	»
63,2	36,9	1,71	0,0027	»	40,9	15,9	2,56	0,0065	5 ans.
56,8	58,3	0,97	0,0032	»	35,2	22,4	1,57	0,0019	Adulte.
56,3	55,2	1,01	0,0046	»	30,9	30,0	1,03	0,0030	»
55,2	58,4	0,95	0,0054	»	26,5	12,8	2,07	0,0041	5 ans.
52,2	34,3	1,51	0,0034	16 ans 1/2.	5,93	4,59	1,29	0,0051	9 mois.

On voit que k est variable. C'était prévu ; mais il l'est, en général, moins que dans ce tableau où je fais volontairement figurer les plus grands écarts observés; les plus élevés se rencontrent chez l'enfant. Cela est rationnel et était également prévu (voyez plus haut).

L'exemple du tableau le plus voisin de la *compensation* est le deuxième (Vr = 77,3; nSW = 77,6; k = 1 ; $c_1 - c_0$ = 0,0048).

De l'ensemble des résultats que j'ai sous la main, il résulte que pour $k = 1$, $c_0 = 0{,}0916$ et les constantes n et S que j'emploie, la valeur de $c_1 - c_0$ qui répond à la limite de compensation est : 0,0050.

Pour cette valeur l'équation (2) ci-dessus fournit pour r le nombre : 0,0414 (poids de la matière dissoute dans *un* cc. d'urine). Ce nombre obtenu par le calcul est, on le voit, très voisin de celui que les observateurs ont depuis longtemps trouvé, sans le justifier, pour la concentration *moyenne* dite normale de l'urine. Ce nombre moyen expérimental est : 0,0400.

Pour avoir le volume qui correspond, chez un sujet déterminé, aux valeurs de ($c_1 - c_0$) et de r qui précèdent, il suffit d'introduire ces valeurs dans l'équation fondamentale : $Vr = nS(c_1 - c_0)$. On trouve alors : $V_0 = nS \frac{0{,}005}{0{,}0414}$.

En appliquant ce calcul à l'urine d'un homme du poids moyen, de 65^{kg} par exemple, on trouverait pour le *volume* de 24^{h}. le nombre : 1460^{cc}.

Pour un enfant de 15^{kg}, on trouverait, pour le même temps, V_0 = 338^{cc}., etc.

C'est le volume ainsi calculé que j'appelle *Volume type*.

Il s'applique à tout individu et à toute période de temps et se rapproche d'autant plus du volume vrai émis par le sujet en observation que la période d'émission est plus longue et le travail mieux compensé.

La signification du Volume type est celle-ci : *c'est le volume que l'Individu émettrait, dans le temps convenu, si l'urine était émise sous le régime du travail compensé.*

Il n'est pas ici question de volume normal. La compensation, il est vrai, répond, chez l'adulte, aux conditions qu'exige la loi de l'harmonie des fonctions.

Digitized by Google

Mais un sujet peut être normal et ne pas émettre une urine compensée. Tel l'enfant qui se développe ; tel le sujet adulte qui, en convalescence après une maladie, reprend le poids perdu, etc. Il y a, dans ces cas, à tenir compte de ces conditions particulières et le meilleur moyen serait de connaître les *variations* de poids subies pendant quelques jours. Dans ces cas aussi, la valeur de k aura son intérêt.

D'une manière générale, si l'urine compensée est prise sur une période assez longue (au moins $24^{h.}$ consécutives), k aura *surtout* la signification de coefficient des fluctuations du poids corporel du sujet.

L'étude de la constitution urinaire se prêtera mieux aux développements sur la signification générale des variations de k.

Les éléments à connaître pour définir le travail et le type urinaire sont : 1) le poids corporel *nu* du sujet. On se pèse vêtu et l'on pèse ensuite les vêtements à part ; en retranchant ce poids du précédent on a le poids cherché.

2) Le volume V recueilli dans le temps t qui, autant que possible, ne doit pas être inférieur à $24^{h.}$.

Le temps d'émission ne doit être compté qu'entre deux évacuations extrêmes de la vessie, dont la première sera jetée, car elle s'est formée et accumulée dans le réservoir vésical depuis l'urination antérieure.

Quand ces éléments sont connus, n et S le sont également.

Le volume type ainsi calculé a l'avantage d'être entièrement défini dans toutes ses parties.

L'expression du travail fourni par le calcul est fonction du poids de l'individu. En le divisant par nS il devient W qui, par définition, représente le travail correspondant à l'unité de volume de sérum.

D'autre part, quand le volume type V_0 est connu, le travail W_0 qui exprime le travail rénal qu'aurait effectué le sujet sous le régime compensé, l'est aussi.

En établissant le rapport $\frac{W}{W_0}$ on formule l'excès du travail vraiment effectué sur le travail type compensé.

C'est ce coefficient que j'appelle *coefficient dynamique* parce qu'il fluctue avec l'intensité actuelle de la vie, comme le travail nSW lui-même. Il a l'avantage d'être indépendant des constantes individuelles S et n.

Quand le travail est bien compensé $W = W_0$ ou $\frac{W}{W_0} = 1$. Dans les mêmes conditions on a simultanément $k = 1$, $Vr = V_0 r_0$ avec $V = V_0$ et $r = r_0$, etc.

Le coefficient dynamique, il est bon de le remarquer, peut être établi sans l'analyse de l'urine. Il suffit de connaître le volume V émis pendant le temps t et le poids corporel du sujet. Il n'est même pas nécessaire de voir l'urine.

Il indique bien les fluctuations du travail. Mais il n'indique pas si ce travail a été effectué sous un régime de fatigue ; si le sujet, pour le produire, a fait un effort limite, par rapport à lui, ou s'il l'a produit sans en être incommodé.

Pour connaître ces conditions, il faut faire l'analyse ; elles s'en dégagent, en général, très clairement.

Je terminerai cet exposé par une remarque :

On voit, par ce qui précède, que l'analyse rationnelle est applicable aux phénomènes de la vie et que la raison peut prévoir les conditions dans lesquelles se produisent certaines manifestations.

Notre équation fondamentale, si simple qu'on est surpris qu'on ne l'ait jamais posée, n'est qu'une supposition rationnelle : l'expérience la justifie.

L'expression du travail est une autre supposition de la raison : l'expérience la justifie également. Car, par la connaissance du seul volume et des quantités *constantes* dont la raison fait dépendre ce travail, elle nous donne, sans le moindre dosage, le poids des matières réellement contenues dans l'urine dans les circonstances où, précisément, cette même raison a prévu la concordance des deux quantités calculées et trouvées.

On ne saurait demander une plus entière confirmation de la théorie par l'expérience.

L'étude de la constitution de l'urine conduira, certainement, plus tard à d'autres conséquences plus remarquables encore.

Il est possible aussi qu'elle amène certaines modifications de détail aux constantes que j'emploie et que je ne considère pas comme absolument immuables.

Paris, Avril 1902.

Digitized by Google

ÉTUDES
SUR LA SÉPARATION DU NICKEL ET DU COBALT

PAR M. FRANCIS BELTZER

Ingénieur-Chimiste

Introduction. — On sait que certains dérivés des quinones-oximes, ou nitrosophénols, ont la propriété de former, avec certains sels ou mordants métalliques, des composés colorés insolubles.

On sait également que cette propriété est pour ainsi dire *générale* (*colorants tirant sur mordants*) toutes les fois que ceux-ci sont des orthodérivés.

Dans ce cas particulier, et d'après KOSTANECKI, cette propriété se manifeste lorsque les colorants (polygénétiques) sont des quinones-orthoximes ou orthodioximes.

Reprenant la méthode de MM. ILLINSKI et KNORR, fondée sur ces propriétés, j'ai effectué divers essais de séparation du nickel et du cobalt à l'aide de la β-naphtoquinone-α-oxime ou nitroso-β-naphtol.

Le principe général de cette méthode est le suivant :

Lorsque l'on additionne une solution aqueuse froide, composée de sels de nickel et de cobalt, acidulée avec de l'acide chlorhydrique, d'une solution acétique, de β-naphtoquinone-α-oxime sodique, les sels de cobalt précipitent seuls, ceux de nickel restant totalement dans la solution. La laque de cobalt formée, de couleur pourpre, est insoluble dans l'eau froide acidulée d'acide chlorhydrique et dans l'eau bouillante.

La laque renferme 6 molécules de β-naphtoquinone-α-oxime pour 2 molécules de cobalt métal.

Théoriquement cependant, et d'après le peu de stabilité des sels cobaltiques, cette formule ne devrait comporter que 2 molécules de β-naphtoquinone-α-oxime pour une de cobalt ; elle répondrait ainsi, aux sels cobalteux SO^4Co ou $CoCl^2$ (les plus stables des sels de cobalt). La réaction devrait alors s'écrire comme il suit :

$$2\left(C^{10}H^6\begin{cases}NOH\\O\end{cases}\right) + CoCl^2,6\,aq = \left.\begin{matrix}C^{10}H^6\begin{cases}O & (2)\\NO & (1)\end{cases}\\ C^{10}H^6\begin{cases}NO & (1)\\O & (2)\end{cases}\end{matrix}\right\rangle Co + 2HCl + 6H^2O$$

Mais, l'analyse de ce sel, ayant établi que 3 molécules de β-naphtoquinone-α-oxime sont nécessaires pour la formation du sel de cobalt, il faut en conclure à l'existence d'un composé de constitution plus complexe. On doit rechercher l'explication de ce fait dans les phénomènes de tautomérie ou d'isomérie stéréochimique, si fréquents chez les dérivés des oximes, en même temps que chez les composés cobaltiques, dont les stéréo-isomères sont si nombreux dans les deux cas. (Voyez les travaux de MM. HANTZSCH et WERNER sur les transformations des oximes stéréo-isomères les unes dans les autres, et *en particulier sous l'action d'agents chimiques.*)

Ces transformations s'accomplissent souvent par simple action de contact, plus fréquemment avec formation de produits intermédiaires, qui, suivant les oximes, sont, ou des combinaisons métalliques ou des combinaisons avec les acides. L'azote fonctionne dans certains cas, tour à tour, comme pentavalent ou trivalent. Elles s'accomplissent également très souvent chez les composés cobaltiques. Le groupe des cobaltamines nous donne un exemple d'isomérie stéréochimique de composés inorganiques. (Voyez la note de M. A. WERNER dans le précis de stéréochimie de HANTZSCH.)

Devant ces considérations, nul doute que la formule de constitution de l'oxime cobaltique soit de forme compliquée et non encore déterminée.

Dans la suite, nous nous en remettrons donc aux résultats d'expériences et d'analyses, sans escompter de réaction théorique.

1er ESSAI. — Précipitation d'une solution aqueuse et froide de chlorure de cobalt pur, par une solution acétique de β-naphtoquinone-α-oxime.

I. — DISSOLUTION DE COBALT.

La dissolution était préparée comme il suit :

100gr. de chlorure de cobalt $CoCl^2$, 6 aq. = 238 ont été dissous dans l'eau distillée à 15°C, additionnée de 100cc. d'acide chlorhydrique pur à 22° B. On a parfait exactement au volume de 1000cc. par addition d'eau distillée à 15° C.

Digitized by Google

II. — Dissolution de β-naphtoquinone-α-oxime.

1° *Transformation en sel sodique par une lessive de soude caustique pure.* D'après l'équation :

$$C^{10}H^{6}\begin{cases}NOH\\O\end{cases} + NaOH = C^{10}H^{6}\begin{cases}NO.Na\\O\end{cases} + H^{2}O$$

173 40 195 18

On a dissous 250gr. d'α-nitroso-β-naphtol pur, en pâte, à 40 % de $C^{10}H^{6}\begin{cases}(NOH)\\O\end{cases}$ dans une solution chaude de 25gr. de NaOH dans 25cc. d'eau distillée.

2° *Dissolution acétique.* — La dissolution sodique effectuée et refroidie, on a parfait au volume de 1000cc. à 15°C, par addition de 250cc. d'acide acétique pur à 40 % $C^{2}H^{4}O^{2}$ et d'eau distillée. La dissolution doit être parfaite dans ces conditions ; autrement, s'il y avait un insoluble, on filtrerait.

Ces deux liqueurs titrées contiennent donc par litre : la 1re 100gr. de $CoCl^{2}$, 6 aq. et la 2e 100gr. de $C^{10}H^{6}\begin{cases}NOH\\O\end{cases}$.

Précipitation du sel de cobalt. — On a pris avec une pipette 25cc. de la solution de cobalt contenant 2gr.,5 de $CoCl^{2}$, 6 aq. ou 0gr.,62 de Co ; on a étendu de 150cc. d'eau distillée et précipité le sel en ajoutant peu à peu la solution acétique de β-naphtoquinone-α-oximate sodique. Divers essais successifs ont montré qu'il fallait, pour que la précipitation fût complète, introduire dans la liqueur précédente environ 55cc. de cette solution, ce qui correspond bien à 3 molécules d'oxime, pour une de cobalt.

Dans ces essais successifs, et pour vérifier la précipitation complète du cobalt, nous avons fait usage d'une solution aqueuse de *peroxyde de sodium.*

Cette solution donne en effet, avec les sels de cobalt, un précipité noir brun d'hydrate cobaltique ou peroxyde de cobalt $Co^{2}O^{3}$, 3 aq. d'après la réaction :

$$2[CoCl^{2},6\ aq] + 2Na^{2}O^{2} + n\ aq = Co^{2}O^{3},3\ aq + 4NaCl + (n - 3)\ aq + O \rightarrow.$$

Tant que la précipitation par l'oxime n'est pas complète, un essai filtré donne avec la solution de peroxyde de sodium le précipité brun foncé de peroxyde de cobalt, même avec les plus petites quantités de cobalt restant dans la liqueur filtrée.

Au contraire, lorsque la précipitation est complète, il ne se forme plus aucune trace de peroxyde de cobalt par addition de la solution de peroxyde de sodium.

Dans ces conditions, et après plusieurs essais approchés, nous avons obtenu un résultat complet après introduction de 55cc. de la liqueur d'oxime, quantité correspondant aux chiffres cités plus haut.

2e Essai. — Essai de la solution de β-naphtoquinone-α-oxime sur une solution aqueuse et froide de chlorure de nickel.

III. — Dissolution de nickel.

Elle était préparée comme il suit :

100gr. de chlorure de nickel pur $NiCl^{2}$, 6 aq. = 238 ont été dissous dans l'eau distillée exactement dans les mêmes conditions que pour la préparation de chlorure de cobalt, avec addition de 100cc. d'acide chlorhydrique pur, et de façon à faire 1000cc. de solution à 15°C.

1° *Essai de précipitation avec les liqueurs de nitroso-β-naphtol.* — On a opéré comme ci-dessus pour la liqueur de nickel, c'est-à-dire sur 25cc. de la solution de nickel étendue de 150cc. d'eau distillée. L'addition de la solution de nitroso-β-naphtol n'a, dans ces conditions, produit aucun trouble appréciable, donc la précipitation est nulle, avec cette liqueur, pour les sels de nickel.

2° *Essai de précipitation avec une solution aqueuse de peroxyde de sodium.* — Contrairement à l'action de la solution de peroxyde de sodium, sur les sels de cobalt, laquelle donne un précipité de *peroxyde de cobalt*, l'action de cette même solution sur les sels de nickel est toute différente : on obtient un précipité volumineux vert pomme, d'hydrate de *protoxyde de nickel* $NiO^{2}H^{2}$, avec dégagement d'oxygène, au lieu d'un précipité de peroxyde noir d'hydrate nickelique $Ni^{2}O^{3}$, $3H^{2}O$ analogue à celui de cobalt.

La réaction peut se formuler comme il suit :

$$NiCl^{2},6\ aq + Na^{2}O^{2} + n\ aq = NiO^{2}H^{2} + 2NaCl + (n + 5)\ aq + O \rightarrow$$

Remarque. — Cette différence de réaction des sels de cobalt et de nickel, sur les

Digitized by Google

solutions de peroxyde de sodium, nous permettra, dans la suite, de vérifier si le cobalt est précipité, en totalité, d'une solution contenant les deux sels. La solution de peroxyde de sodium servira donc d'index pour la fin de la réaction du sel de cobalt avec la liqueur de β-naphtoquinone-oxime.

3e ESSAI. — *Précipitation d'une solution aqueuse et froide contenant du chlorure de cobalt et du chlorure de nickel.* — 25cc. de la dissolution I de chlorure de cobalt ont été mélangés à 25cc. de la dissolution de chlorure de nickel III et étendus avec 150cc. d'eau distillée à 15° C. On a répété, sur cette solution, les essais de précipitation avec la dissolution de β-naphtoquinone-oxime (II).

IV. — LIQUEUR INDEX DE PEROXYDE DE SODIUM.

Elle était préparée en dissolvant 40gr. de peroxyde de sodium dans l'eau distillée froide à 2° ou 3° C. et de façon à faire 1.000cc. de solution.

Les essais successifs de précipitation du nitroso-dérivé du cobalt, menés comme précédemment, ont donné un résultat complet et identique au premier : c'est-à-dire après addition de 57cc. de liqueur d'oxime. Ceci correspond encore à 3 molécules de nitroso-β-naphtol pour 1 de cobalt. L'essai de précipitation de la liqueur filtrée avec la dissolution de peroxyde de sodium n'a plus donné qu'un précipité vert pomme d'hydrate de protoxyde de nickel, absent de traces de peroxyde de cobalt. Le cobalt est donc totalement précipité à l'état de nitroso-dérivé.

On recueille le précipité de couleur pourpre sur un filtre, le lave à l'eau distillée, acidulée d'acide chlorhydrique, puis à l'eau distillée bouillante. Les eaux de lavage essayées ne donnent pas de précipité brun foncé avec la liqueur de peroxyde de sodium, elles sont donc exemptes de composé cobaltique.

Transformation du composé cobaltique en peroxyde Co^2O^3. — La laque de cobalt obtenue est décomposée par l'acide sulfurique chaud; le cobalt se dissout à l'état de sulfate. Par addition d'eau, le nitroso-β-naphtol se précipite de nouveau non altéré. Il est donc *régénéré;* on le filtre, lave et exprime. Il peut servir pour des opérations ultérieures.

La liqueur filtrée contient le cobalt en solution sulfurique. On le précipite à l'état de peroxyde hydraté Co^2O^3, 3 aq., par une solution de peroxyde de sodium, lave, sèche et calcine modérément. On obtient alors le peroxyde pur Co^2O^3, sans traces d'oxyde de nickel.

Conclusion. — Ce procédé de séparation n'est pas susceptible actuellement d'applications industrielles, à cause du prix élevé des nitroso-naphtols et du peroxyde de sodium; mais peut le devenir, surtout si, eu égard à la régénération du nitroso-naphtol, les prix de ces produits viennent à baisser par suite de leur plus grande production. Il reste, en tous cas, une méthode assez facile de séparation analytique, et la dissolution de peroxyde de sodium, pour la précipitation du cobalt à l'état de peroxyde, peut être employée *avantageusement.*

Les méthodes classiques, par les hypochlorites ou hypobromites de soude, effectuent avec quelques difficultés, la séparation du cobalt du nickel directement, en précipitant le cobalt dans la liqueur même, à l'état de peroxyde brun foncé (le nickel restant en solution); mais 1° le chlore ou le brome, sont d'un emploi désagréable, et 2°, la méthode est très délicate, car, dans certains cas, une précipitation trop brusque peut entraîner des traces de *nickel* à l'état de sesquioxyde noir. Il faut alors avoir recours au microscope, pour vérifier si l'opération s'est bien effectuée normalement, et si les particules de peroxyde de cobalt brun foncé ne contiennent pas de particules de sesquioxyde de nickel noir, auquel cas l'opération est à recommencer.

Dans la méthode précédente, au peroxyde de sodium, susceptible de perfectionnements et de simplifications, ces inconvénients n'existent plus, seule, la préparation de la liqueur de nitroso-β-naphtol est assez délicate à bien réussir pour obtenir une solution titrée exacte.

Titrages rapides. — La différence d'action de la solution de peroxyde de sodium sur les sels de cobalt et de nickel m'a suggéré l'idée d'une simplification de méthode, reposant sur la différence des oxydes obtenus (peroxyde de cobalt-protoxyde de nickel).

1° Si donc : on précipite une solution composée de ces deux sels, par une solution de peroxyde de sodium, on obtient les deux oxydes ci-dessus à deux degrés différents d'oxydation; le précipité, lavé à fond, recueilli et exprimé, est attaqué par l'acide chlorhydrique.

On dose la quantité de chlore dégagée, par les méthodes habituelles (dosages chlorométriques); elle correspond à la quantité de peroxyde de cobalt formée.

2° Une seconde méthode peut être basée sur la précipitation par le peroxyde de sodium des deux sels de nickel et de cobalt, en présence de matières organiques comme *la glycé-*

Digitized by Google

rine, l'acide tartrique, etc : dans ces conditions, il ne se forme pas de précipité d'hydrate nickeleux, la formation de peroxyde de cobalt n'étant pas empêchée. On filtre, lave et sèche; on redissout et répète l'opération si elle est nécessaire.

3° Enfin, cette *différence de degré d'oxydation*, dans les *hydrates formés*, peut servir de base à une foule de *dosages volumétriques* analogues, reposant sur les *méthodes d'oxydation* de liqueurs titrées appropriées; soit directement, soit indirectement par différence.

Exemples : Méthodes par liqueurs titrées de sulfate double de fer et d'ammoniaque et permanganate de potasse;

Liqueurs titrées de protochlorure d'étain et permanganate de potasse ;

Liqueurs titrées d'arsénite de sodium et de bichromate de potasse, etc., etc.

Enfin, une foule de méthodes particulières basées sur le même principe, peuvent être applicables dans ce cas, et permettre des titrages rapides de solutions contenant des sels de nickel et de cobalt mélangés.

Sur une nouvelle diastase : la Catalase

Son histoire, ses propriétés, son rôle dans la nature

PAR M. M.-EMM. POZZI-ESCOT
Ingénieur-Chimiste
aux Laboratoires de recherches Scientifiques et Industrielles
de M. Georges JACQUEMIN

On doit à SCHOENBEIN d'avoir montré que les extraits de divers tissus animaux et végétaux sont susceptibles de décomposer l'eau oxygénée en donnant un dégagement d'oxygène, et d'avoir attribué ce phénomène aux divers ferments diastasiques des tissus vivants. C'est à la présence de diastases qu'il attribua également la transformation de l'acide gaïaconique en gaïacosonide, en présence d'eau oxygénée ; réaction d'usage fréquent depuis lors pour diagnostiquer la présence de diastase dans les extraits cellulaires ou autres.

SCHOENBEIN expliqua l'oxydation de l'acide gaïconique en attribuant aux ferments solubles la propriété de transformer l'oxygène en ozone ; des travaux récents ont montré que ce fait était dû à une diastase, appartenant au groupe des oxydases. On sait, en effet, qu'avec les oyxdases, la teinture de gaïac passe au bleu sans addition d'eau oxygénée.

On admet aujourd'hui, comme une propriété générale propre aux divers groupes de diastases, la propriété de détruire l'eau oxygénée[1]. M. Oscar Lœw, dans un travail que vient de publier le Ministère de l'Agriculture de Washington, s'est proposé de montrer que cette propriété appartient à une diastase unique, qu'il a isolée et qu'il appelle *Catalase* pour rappeler ses propriétés catalytiques.

P. BERGENGRÜN est le premier qui ait émis des doutes sur la généralité de la réaction précédente[2]; il constate que la fibrinase, loin de décomposer l'eau oxygénée, meurt à son contact.

En 1892, JACOBSON montra que la pepsine, la myrosine, ne libèrent que de très faibles proportions d'oxygène au contact de l'eau oxygénée, alors que l'amylase du malt et du pancréas donne un dégagement abondant, qu'il attribua alors à l'action de l'émulsine, de la trypsine et de la pancréatine. Il constata toutefois, qu'il était possible, par l'action de certains réactifs, d'empêcher ce dégagement gazeux, sans porter atteinte pour cela aux autres propriétés du mélange diastasique. Devant la nature étrange du phénomène, il ne songea pas cependant à supposer que l'agent actif agissant sur l'eau oxygénée pouvait bien être une diastase de nature inconnue jusqu'alors.

W. SPITZER[3] a également traité la question, mais sans y apporter aucun fait nouveau ; enfin, M. E. LEPINOIS[4], en 1899, observa qu'il n'y a pas toujours un rapport étroit

1. M. FLUGGE, Die Micro-Organismen, 1, 213; *Arch. Hyg.*, 36, 140; *Centralblatt für Bakt.*, 2, Abt, 6, 19; DUCLAUX, Microbiologie, Dunod, 1883. — Masson, 1899, 2; BOURQUELOT, Les ferments solubles, 1891. — Société d'édition ; POZZI-ESCOT, Les diastases et leurs applications, — Masson, 1900.

2. Über Wechselwirkung zwischen Wasserstoffsuperoxyd und verschiedenen Protoplasma-Formen. Dorpat, 1888.

3. *Pflügers. Archiv.*, 1895, 60, 303.

4. *C. r. Soc. biolog*, 1899, 26, Mai.

Digitized by Google

entre la quantité d'oxygène dégagée et l'action exercée simultanément sur divers réactifs, tels que la teinture de résine de gaïac, le gaïacol, etc.

M. Oscar Lœw en examinant divers échantillons deplants de tabac, dans le but d'y rechercher une oxydase, y constata la présence d'une diastase décomposant très activement l'eau oxygénée, et ne donnant pas avec la teinture de gaïac la coloration bleue du gaïacosonide. Il a montré en outre qu'il existe une notable différence entre la propriété de transformer l'acide gaïaconique en gaïacosonide, phénomène qu'il rattache, non à la mise en liberté d'oxygène sous une forme atomique ou moléculaire, mais bien à la formation d'un complexe chimique entre l'acide gaïaconique et l'eau oxygénée, complexe sur la nature duquel il n'entre pas dans plus de détails et l'action destructive.

M. Lœw a appelé sa diastase *Catalase*.

La catalase se rencontrerait dans les tissus vivants sous deux formes qu'il distingue par les noms d'α et de β-catalase. La catalase β étant, dit-il, un complexe de nature albuminoïde, tandis que la catalase α serait un mélange de catalase β et d'une substance nucléo-protéique.

On obtient la catalase β, en extrayant le tabac herbacé par de l'eau chloroformée, l'extrait est saturé avec du sulfate d'ammonium, le précipité obtenu est séché à la température ordinaire entre des doubles de papier-filtre. Le résidu contient à côté du sulfate d'ammonium une matière colorante brune, qu'on ne peut enlever par le noir animal. On sépare le sulfate ammonique par osmose et on précipite la diastase par l'alcool. Par cette même méthode on peut extraire un produit actif au bouillon de culture du *penicilium glaucum*. On obtient la catalase α en traitant la catalase β par le carbonate de sodium; elle est fort peu soluble dans l'eau et ses solutions alcalines, neutralisées par l'acide acétique, la précipitent de nouveau.

Oxygène dégagé par cette diastase. — Dans le but de déterminer le pouvoir catalytique de cette diastase, on en fit une solution à 1 °/₀; 1cc. de cette solution fut mélangé avec 20cc. d'eau distillée et 2cc. d'eau oxygénée commerciale. Le volume d'oxygène libéré fut :

Au bout de 5 minutes	12cc.
— 10 —	17
— 16 —	30

Le même essai fut repris avec une solution légèrement alcaline; le volume d'oxygène libéré fut de :

Au bout de 5 minutes	20cc.
— 10 —	38
— 15 —	55
— 40 —	76
— 55 —	80
— 15 heures	101 ,5

En solution au 1/500.000, le pouvoir de la catalase est encore manifeste.

Action de la température. — La température optimum de la catalase semble être de 40°. A une température plus élevée, l'action, très active au début, s'annule très rapidement.

Voici quelques résultats obtenus avec une solution de diastase à 2 °/₀ à différentes températures.

Température en degrés centigrades.	Durée de l'essai.	Oxygène libéré.	Remarques.
20°	5,1/4	40cc.	
40	3,1/2	40	
50	4	29	L'action est nulle après 4 minutes.
60	2	23	L'action est nulle après 2 minutes.

La catalase sous ses deux formes résiste très bien à l'action destructive du temps. M. Lœw rapporte qu'il expérimenta sur des plants de tabac conservés en herbier depuis 1841.

En solution aqueuse, exempte de bactéries, la catalase perd son pouvoir, soit par self-oxydation, soit par migration ou transposition moléculaire; cette destruction demande néanmoins un certain temps.

A l'état desséché la catalase résiste partiellement à une température de 100°, main-

Digitized by Google

tenue pendant plusieurs jours, alors qu'à l'état humide elle ne peut résister à une température de 70°.

Effet des actions mécaniques sur l'activité de la catalase. — C'est là un fait remarquable, le mouvement active considérablement le dégagement d'oxygène. Ainsi deux essais comparatifs ont été faits et ont donné :

N° 1	51cc.
N° 2	24

La même quantité de diastase fut employée dans les deux essais, le n° 1 fut continuellement agité, l'autre conservé comme témoin ; l'oxygène dégagé fut mesuré au bout de dix minutes.

Action des solutions salines. — Il faut distinguer dans cette action les corps susceptibles d'agir sur la diastase elle-même et ceux qui influent sur son activité, cette activité pouvant être diminuée ou bien accrue sans que la constitution chimique de la diastase elle-même soit modifiée.

La catalase n'est pas modifiée par un contact de 12h. avec une solution de sulfate de magnésium à 10 °/o ; ou de sulfate de sodium à 5 °/o pendant 5h. ; ou de persulfate de sodium pendant 24h. (cette action est à rapprocher de celle signalée par Procher, *Ch. Ztg.*, 1901, 3), ou en 24h. par une solution saturée de sulfate d'ammonium. La catalase apparaît comme plus sensible à l'action des réactifs précédents.

Les nitrates ont une action dépressive considérable sur l'activité de la catalase; cependant la diastase elle-même ne semble pas être touchée. Ainsi une très petite quantité de catalase fut mise au contact d'une solution de nitrate de potasse à 10 °/o pendant 24h., puis soigneusement lavée, redissoute dans 20cc. d'eau, elle dégageait encore 93cc. d'oxygène en 30m., alors que l'essai témoin donnait dans le même temps 108cc. d'oxygène.

Cette action ralentissante est rendue manifeste par l'essai suivant : trois portions d'un extrait de catalase furent pris, l'un fut conservé comme témoin, un second reçut une addition de 5 °/o d'azotate de potassium et le troisième de 5 °/o de sulfate de magnésium. Résultats :

Essai témoin	105cc.	d'oxygène.
— additionné d'azotate de potassium	15	—
— — de sulfate de magnésium	88	—

l'oxygène a été dégagé au contact de 10cc. d'eau oxygénée.

Dans le but de déterminer l'influence des différents sels, on a fait les essais suivants pour lesquels on a employé 0gr.,01 de catalase dans le premier essai et 0gr.,02 dans le second ; 20cc., d'eau, des doses variables des divers sels indiqués dans les tableaux et enfin addition. de 5cc. d'eau oxygénée. Dans le premier essai on a mesuré le temps nécessaire pour dégager 40cc.,3 d'oxygène et dans le second le temps nécessaire pour dégager 48cc.

I. — Essai (liqueur acide).

Nature du sel.	Temps en minutes.
Avec 0gr.,5 de chlorure de sodium	4,3/4
— — de potassium	4,3/4
— de phosphate de potassium	4,3/4
— d'azotate de potassium	8,1/2
— de chlorure de sodium	4,3/4
— — de potassium	4,3/4
— de phosphate de potassium	4,3/4
— d'azotate de potassium	8,1/2
— — de sodium	6,1/2
— — d'ammonium	10,1/2
— — de calcium	3,3/4
Témoin	4,1/2

II. — Essai (faible réaction alcaline).

	Temps en minutes.
Avec 2gr. de chlorure de sodium	3
— — de potassium	3,3/4
— d'azotate de potassium	4,1/2
— de sulfate de sodium	3
— — de potassium	4
— de carbonate de sodium	2
— — — (2gr.)	4,1/4
Témoin	3

Digitized by Google

Il convient de remarquer que les sels de potassium ont une action ralentissante plus prononcée que ceux de sodium, et que les nitrates alcalins sont plus actifs que ceux des autres métaux. En règle générale, l'action paralysante croît avec la proportion de sels, toutes choses égales d'ailleurs et dans un cas particulier, on a trouvé qu'en solution saturée, avec du chlorure de sodium, le temps nécessaire pour libérer une quantité donnée d'oxygène était doublé.

Le carbonate de sodium attaque la catalase β, mais très lentement, même en solution à 3 °/₀ l'activité se poursuit encore après un contact de 15 heures, à condition de conserver la solution au-dessous de 20 degrés ; l'action destructive est très active à 40°. Une solution de fluorure de potassium à 2 °/₀, ou une solution d'oxalate de potassium à 5 °/₀, n'ont aucune action paralysante en 24 heures. Enfin, une solution de sulfocyanure de potassium à 5 °/₀, ou de thio-urée à la même dose, n'ont aucune action. Rappelons que ces deux réactifs agissent sur l'eau oxygénée suivant les équations connues :

$$KCyS + 3H^2O^2 = KHSO^4 + CyH + 2H^2O$$
$$CS(AzH^2)^2 + 4H^2O^2 = H^2SO^4 + CO(AzH)^2 + 3H^2O.$$

et qu'il faut se mettre en garde contre leur action.

Le bichlorure de mercure est un paralysant très énergique, agissant sur les deux diastases ; dans une expérience de M. Oscar Lœw, l'activité fut diminuée des 29/30. Il paraît probable qu'un certain nombre de sels de métaux lourds ont une action analogue.

On voit qu'on retrouve avec les *catalases* des faits entièrement comparables avec une autre donnée par les autres diastases. En règle générale, l'action d'un sel dépend essentiellement de la diastase qu'on considère ; un même sel peut favoriser certaines diastases, et peut, au contraire, en paralyser d'autres. Ils interviennent le plus souvent par leurs fonctions, soit qu'ils agissent sur la substance active qu'ils peuvent précipiter ou coaguler, soit qu'ils opèrent sur la substance passive qu'ils peuvent soit coaguler, soit rendre rebelle à toute coagulation. Il y a là tout un mécanisme complexe, dont on peut parfois *a priori* prévoir le jeu. On trouve des sels activant les actions diastasiques et d'autres qui les retardent ; il en est absolument de même avec les catalases qui obéissent ainsi aux lois des actions diastasiques.

(*A suivre.*)

BIBLIOGRAPHIE

CHIMIE ET PHYSIQUE THÉORIQUES

Contribution à l'étude médico-pharmaceutique et bactéricide des solutions dites de formaldéhyde ; A. Guasco. In-8, 10 p. Paris, imp. Faraut et Brunet. (1902.)

CHIMIE ET PHYSIQUE INDUSTRIELLES

Introduction à l'étude des métaux. Leçons professées à la Faculté des Sciences ; Alfred Ditte, membre de l'Institut, professeur de chimie à l'Université de Paris. In-8, II-492 p. avec fig. Lille, imp. et lib. Le Bigot frères. Paris, Société d'éditions scientifiques, 4, rue Antoine-Dubois. 15 fr. (1902.)

L'Année scientifique et industrielle, fondée par Louis Figuier (45e année, 1901) ; Emile Gautier. In-16, VI-443 p. avec 112 fig. Paris, imp. Lahure ; lib. Hachette et Cie. 3 fr. 50. (1902.)
Bibliothèque variée.

Electromoteurs ; G. Roessler, professeur à l'Ecole supérieure technique de Berlin. (I: Courant continu.) Traduit de l'allemand par Emmanuel Samitca, ingénieur des Arts et Manufactures. In-8, VI-154 p. avec fig. Tours, imp. Deslis frères ; Paris, lib. Ve Dunod. 6 fr. 50. (1902.)

Conseils pratiques sur l'achat des engrais chimiques, suivis d'une notice sur les tourteaux ; Albert Ducloux, professeur spécial d'agriculture de l'arrondissement de Valenciennes. Petit in-8, 16 p. Calais, imp. des Orphelins. (1902.)

Les Droits de la recherche scientifique, discours prononcé à la séance solennelle de la réouverture de la conférence des avocats stagiaires du barreau de Poitiers, le 18 janvier 1902, M. de Roux, avocat à la Cour d'appel, secrétaire de la conférence. In-8, 24 p. Poitiers, imp. Blais et Roy. (1902.)

Dictionnaire des Matières explosibles : Dr J. Daniel, ingénieur des arts et manufactures, ancien directeur de la Compagnie des Explosifs « Sécurite ». 1 vol. in-8° de 813 p., prix 30 fr. Librairie Ve Ch. Dunod, Paris (1902).

Voici un gros livre, un bon livre, un volume utile consacré à l'étude essentiellement pratique des matières explosives employées

Digitized by Google

dans les travaux de mines et pour les applications militaires et industrielles les plus diverses.

L'usage des explosifs et leur existence même étaient ignorés dans l'antiquité: ce ne sont pas des produits naturels, dont l'empirisme pur ait pu révéler l'existence ou les propriétés; ce sont là des œuvres artificielles, des inventions de la science européenne.

La découverte du feu grégeois par les Byzantins, vers le VIIe siècle de notre ère, en fut la première origine. Non que le feu grégeois constituât par lui-même une matière explosive : c'était un mélange de substances inflammables, résines, soufre, pétroles, bitume, avec le salpêtre, sel dont les Grecs et les Romains n'avaient pas soupçonné les qualités comburantes, et qu'ils ne distinguaient même pas des autres sels, tels que le sulfate de soude, le carbonate de soude, le chlorure de sodium, susceptibles de s'effleurir à la surface des terres ou des vieux murs. On ignore par quelle circonstance on s'aperçut que le salpêtre avivait le feu, et comment son mélange avec les résines constituait une matière combustible, que l'eau n'éteignait pas et qui pouvait même continuer à brûler sous l'eau. Cependant ce mélange fut mis en œuvre à Constantinople, siège d'une science déjà raffinée, et il fut utilisé pour détruire les flottes des Sarrasins et celles des Russes, dirigées contre cette capitale.

Il jouait un grand rôle au temps des croisades. A la longue, l'emploi du feu grégeois révéla l'existence d'une force projective, utilisée d'abord dans les fusées, et d'une force explosive mise en œuvre dans les pétards ; à l'origine on la redoutait fort et l'on s'efforçait d'en prévenir les effets, dangereux pour les opérateurs.

Au XIVe siècle seulement, la science occidentale commença à s'éveiller de nouveau: l'un de ses premiers progrès consista dans l'invention de la poudre à canon, mélange de salpêtre, de soufre et de charbon, c'est-à-dire dans l'utilisation, pour l'art de la guerre et la projection des boulets et carreaux, de ses propriétés explosives. La face du monde ne tarda pas à être changée par son emploi. Observons que c'est à tort qu'il a été attribué aux Chinois : dans cet ordre, de même que dans la plupart des autres, les Chinois ont emprunté à peu près toutes leurs connaissances scientifiques à l'Occident. L'histoire de l'origine de la découverte de la poudre à canon, le prototype des explosifs, est aujourd'hui éclaircie. Parmi les renseignements que fournit cette histoire, on peut remarquer une circonstance capitale : son emploi dans l'artillerie, une fois révélé, se propagea avec une extrême promptitude chez les nations européennes. En effet, en 1339, lors d'une opération de guerre décrite par les textes retrouvés dans nos archives par LACABANE, on se borne à acheter une livre de salpêtre et une demi-livre de soufre, destinés aux pots de fer (bombardes) qui lançaient des carreaux à feu, grandes flèches à pelote incendiaire.

Tel est l'humble commencement de la substitution de la force balistique de la poudre, à celle des arbalètes à tour et des mangonneaux, seule artillerie usitée jusqu'alors. En 1339, au siège de Cambrai, figurent la poudre et dix canons métalliques, engins de faible calibre, car ils coûtaient seulement 2 livres, 10 sous, 3 deniers chacun. En 1345, on fabrique à Cahors 60 livres de poudre, et l'année suivante, à Crécy, les Anglais mettent en ligne trois petits canons. Cependant l'importance de ces nouvelles armes de guerre se manifesta à tel point que, cinquante ans après, toutes les grandes villes et châteaux-forts en étaient pourvus : en guerre, nul ne veut rester inférieur à ses adversaires, sous peine de défaite et de ruine. L'art des mines, tant pour la guerre que pour l'industrie, ne tarde pas à mettre en œuvre la poudre à canon, comme le montrent les descriptions et les images des manuscrits depuis l'an 1400 : on y voit notamment l'emploi de la poudre pour la destruction des troncs d'arbre.

Dès lors le feu grégeois, naguère si réputé, disparaît rapidement de la pratique. Cependant, ses recettes, contrairement à une opinion fort répandue, n'ont jamais été perdues: elles figurent non seulement dans les manuscrits, mais dans les ouvrages imprimés du XVIe siècle, et elles se sont perpétuées par la composition de la roche à feu, encore usitée aujourd'hui dans les bombes, comme matière incendiaire, projetée au moment de l'explosion des projectiles.

Si j'ai cru intéressant d'entrer dans ces détails historiques, c'est que, de notre temps, nous avons observé un changement plus prompt encore, lors de la substitution des nouveaux explosifs à la poudre noire, laquelle tend aujourd'hui à disparaître de la pratique, comme l'ancien feu grégeois.

La première atteinte à la domination exclusive du salpêtre, en tant que base des poudres de guerre, fut apportée par BERTHOLLET, lorsqu'il découvrit le chlorate de potasse et ses propriétés éminemment comburantes, dans les dernières années du XVIIIe siècle. Il eut aussitôt l'idée de fabriquer avec ce sel, mélangé au soufre et au charbon, une nouvelle poudre, plus énergique que l'ancienne. Ces essais, poursuivis d'abord avec quelque succès, se terminèrent par une explosion terrible, où périrent plusieurs personnes.

Les progrès de la chimie firent connaître bientôt, au commencement du XIXe siècle, un certain nombre de matières explosives,

Digitized by Google

telles que l'or fulminant, l'argent fulminant, le fulminate de mercure, matières que leur sensibilité au choc écarta d'abord de tout emploi.

Cependant, le fulminate de mercure et certains mélanges de chlorate de potasse avec le phosphore, le sulfure d'antimoine, etc..., ne tardèrent pas à être employés comme amorces.

Vers 1846, les progrès de la chimie organique conduisirent à la découverte de matières explosives plus maniables, telles que la nitroglycérine, le coton nitrique, et, plus généralement, les dérivés nitriques d'un grand nombre de composés hydrocarbonés. Un chimiste suisse, Schœnbein, eut l'idée d'employer l'un d'eux, le coton nitrique, à la place de la poudre à canon ; il l'appela le coton-poudre. Cette invention eut d'abord quelque succès. Mais le nouvel explosif détonait trop violemment et endommageait les armes. Les essais que divers gouvernements exécutèrent pour le fabriquer en grand aboutirent presque tous à de terribles catastrophes, par suite de la décomposition spontanée du coton nitrique, dont on ne savait pas alors assurer la stabilité ; de telle sorte qu'à partir de 1864, sa fabrication, en vue de remplacer la poudre à canon, fut à peu près abandonnée.

Néanmoins, ces études furent poursuivies dans l'emploi des mines, en raison de l'énergie plus grande que l'on avait cru constater empiriquement dans les nouveaux explosifs.

L'un d'eux particulièrement, la nitroglycérine, en raison du bas prix de sa matière première et de la facilité de sa préparation, prit une certaine importance dans les applications. Mais, cette fois encore, la grande sensibilité au choc de l'explosif détermina des accidents épouvantables, dans les localités et sur les navires où l'on en avait réuni des quantités considérables.

Ce fut un Suédois, Nobel, qui trouva le moyen de régulariser l'emploi de la nitroglycérine, à l'aide d'un artifice déjà bien connu par l'étude de la poudre noire, lequel consiste à mélanger la nitroglycérine avec une matière inerte convenablement choisie. Il employa d'abord une variété de silice amorphe, connue sous le nom de Kieselguhr, constituée par les carapaces d'infusoires microscopiques. Nobel désigna le mélange ainsi obtenu sous le nom de dynamite, et reconnut en outre qu'il ne détonait pas par simple inflammation à l'air libre, mais seulement par le choc d'une amorce, spécialement d'une amorce au fulminate de mercure. Cette invention, brevetée par Nobel en 1867, devint pour lui la source d'une fortune considérable et son succès encouragea les tentatives pour mettre en œuvre d'autres matières explosives, telles que les picrates et plusieurs dérivés nitriques. D'autre part, le chimiste anglais, Abel, par une étude approfondie de la préparation de la poudre-coton, détermina les conditions propres à en assurer la stabilité ; ce qui permit d'en reprendre l'emploi avec une sécurité inconnue auparavant.

Tous ces essais présentaient un caractère purement empirique et il n'existait jusqu'alors aucune théorie qui permît de prévoir à l'avance ou de calculer la force d'une matière explosive, soit ancienne, soit nouvelle.

Ayant été conduit à expérimenter les matières explosives sur une grande échelle, pendant le siège de Paris, j'ai montré, pour la première fois, comment, étant connues la composition chimique d'une matière simple ou mélangée et la nature des produits développés par son explosion, on pouvait en déduire *a priori* la force de cette matière, pourvu que l'on en déterminât à l'avance la chaleur de formation par les éléments de tous les corps simples ou composés intervenant dans la réaction. En effet, on calcule ainsi la chaleur dégagée dans la réaction même, et le volume des gaz développés.

Ces deux données permettent d'évaluer le travail et la pression maximum que l'explosion est susceptible de produire, en supposant réalisées les circonstances les plus favorables. Pour fournir les données nécessaires à ces calculs, j'ai mesuré la chaleur de formation de l'acide azotique du salpêtre, et des azotates, jusque-là inconnue, celle de la nitroglycérine, de la poudre-coton, celle des chlorates et des perchlorates, celle de l'azotate d'ammoniaque et du bioxyde d'azote ; bref, avec le concours de M. Sarrau et de M. Vieille, j'ai dressé le tableau de toutes les données thermo-chimiques indispensables pour calculer la force des matières explosives. J'y ai joint une étude approfondie des autres circonstances fondamentales qui en déterminent les effets, telles que la vitesse des réactions explosives et le mécanisme de leur propagation, spécialement lors de l'emploi du fulminate de mercure, ainsi que la théorie des explosions par influence. J'ai été ainsi conduit, dans des études faites en commun avec M. Vieille, à la découverte de l'onde explosive, qui joue un rôle capital dans une multitude de phénomènes.

A la suite de ces travaux, la comparaison entre les matières explosives connues autrefois et les matières nouvelles a pu se faire à l'avance et d'une manière générale ; sans exclure cependant la nécessité de vérifier, par des épreuves spéciales, les conséquences de ces théories, dans les conditions particulières des applications.

L'un des premiers fruits de semblables déterminations fut d'éclaircir les causes jusque-là obscures et mystérieuses de la diffé-

Digitized by Google

rence qui existe entre la force de la poudre noire et celle des nouveaux dérivés nitriques, tels que la nitroglycérine et la poudre-coton. En effet, j'ai constaté que l'énergie de l'acide nitrique, qui sert de base à ces poudres aussi bien qu'au salpêtre, subsiste dans la nitroglycérine et la poudre-coton, suivant une proportion double environ de celle qui est conservée dans le salpêtre, base de la poudre noire. En conséquence, j'ai pu annoncer, il y a trente ans, que la poudre noire, legs des âges barbares, était destinée à avoir le sort de l'antique feu grégeois et à disparaître dans un court espace de temps, prophétie aujourd'hui vérifiée.

Un tableau général de la force relative des divers groupes d'explosifs, à base d'azotate, de chlorate, de dérivés nitriques, sur la comparaison desquels on ne possédait jusque-là que de vagues données put dès lors être dressé.

Les études sur les matières explosives, appuyées désormais sur des notions plus précises, ont pris une extension chaque jour plus considérable et une importance immense, particulièrement dans les industries minières. La découverte de la poudre sans fumée par M. Vieille, en 1886, bientôt imitée chez tous les peuples civilisés, a amené la disparition de la poudre à canon, qu'elle a remplacée dans les armes de guerre. Les explosifs nouveaux, tels que l'acide picrique et la poudre-coton comprimée, se sont également substitués à la poudre noire dans les obus et projectiles explosifs.

C'est le vaste tableau de ces nouveaux progrès et de la multitude des matières explosives inventées chaque jour, que présente l'intéressant ouvrage de M. Daniel.

Les monographies que renferme ce Dictionnaire sont surtout pratiques, comme il convient à un ouvrage destiné aux industriels et aux ingénieurs.

On pourrait en dresser une longue liste et analyser les faits et les détails qui y sont exposés, avec beaucoup de clarté et de méthode.

Mais il suffira d'appeler l'attention du lecteur sur les articles suivants, relatifs à des sujets, à des questions qui jouent un rôle important dans les applications ; tel est le calcul des éléments caractéristiques, calcul dont le principe a été indiqué plus haut, mais qui exige le concours des théories thermodynamiques.

L'étude du celluloïd, celle de la poudre à canon et du charbon destiné à sa fabrication, étude spéciale qui remplissait autrefois les traités de matières explosives, et que les progrès de la science ont réduite à occuper à peine quelques pages dans les ouvrages modernes.

La fabrication de la poudre sans fumée de Vieille et celle de la cordite, base des poudres anglaises, qui a été imaginée à son imitation, les détonateurs, la dynamite, les gélatines explosives, l'emploi de l'électricité pour le tirage des mines, et, plus généralement, les conditions de l'emploi des explosifs dans toutes sortes d'applications, sont l'objet d'articles intéressants. Je signalerai, en particulier, les explosions sous-marines pour la destruction des récifs, lesquelles ont donné lieu aux applications les plus grandioses.

On trouve également dans le présent ouvrage des détails curieux sur les engins criminels employés par les conspirateurs et par les anarchistes, à différentes époques.

La glycérine, matière première, forme un article spécial.

La question des explosifs dits de sûreté, qui a pris une si grande importance dans les mines à grisou, est traitée avec le soin qu'elle comporte.

La préparation et la purification du salpêtre et de l'acide azotique, base de la plupart des nouveaux explosifs, a conservé ici la même importance qu'autrefois.

Mais l'auteur a développé à juste titre les préparations de ses dérivés, tels que la nitrocellulose, la nitroglycérine, l'acide picrique, base de la mélinite de Turpin, les nitrobenzines, etc.

Bref, le livre de M. Daniel constitue une véritable encyclopédie des explosifs, presque innombrables, qui ont été inventés depuis un quart de siècle. C'est un manuel pratique, indispensable pour les ingénieurs, les industriels et les artilleurs.

Marcelin Berthelot,
Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT
IMPRIMERIES CERF.

Digitized by Google

La Métallographie microscopique

PAR G. CARTAUD
Ingénieur Chimiste

Définition. — Comme l'indiquent les racines μέταλλον (métal, minerai), γράφω (je décris) la métallographie microscopique est l'étude micrographique des substances métalliques. Cette science, qui présente avec la pétrographie de nombreux points de ressemblance, fut d'abord restreinte à l'étude des produits sidérurgiques. OSMOND pouvait en effet dire, en 1890 [1], exprimant une conception déjà classique :

« Du moment que l'acier est formé de plusieurs constituants comme le granit et le » porphyre, il est clair que les qualités résultantes d'un acier dépendront des qualités » séparées des composants, de leurs relations mutuelles et de leur distribution réciproque.

» De là la création d'une nouvelle science qu'on pourrait appeler la *sidérographie*, » qui considère les métaux comme des roches complexes, et les étudie par des procédés » analogues à ceux de la pétrographie. »

Deux ans plus tard, prévoyant l'extension de ces procédés de recherche à tous nos alliages et métaux, il proposait l'expression plus convenable de *métallographie microscopique*, et en définissait en ces termes l'objet et le domaine [2] :

« Cette science nouvelle a pu donner lieu déjà à d'importantes recherches isolées ; » mais elle ne s'est pas encore constituée à l'état autonome ; elle n'a pas pris la nette » conscience de ce qu'elle est ni de ce qu'elle doit devenir...

» Transformation positive de l'art d'interpréter l'aspect des cassures, la métallographie » sera d'abord descriptive ; elle déterminera dans les métaux à leurs différents états la » nature, la forme, les dimensions, les proportions, la distribution locale et la répartition » générale des divers constituants.

» Plus tard, une fois en possession de données expérimentales suffisantes, elle devra » rattacher les faits observés :

» 1° A leurs causes, en recherchant comment un même métal change de structure » sous l'influence de ces trois facteurs combinés : la température, le temps, la pression.

» 2° A leurs conséquences, en définissant les propriétés mécaniques qui correspondent » à une structure déterminée. »

Depuis lors, grâce à l'émulation des chercheurs de tous pays, encouragés souvent dans leurs travaux par des institutions intelligentes telles que la *Société d'Encouragement pour l'Industrie nationale* [3] en France, et l'*Institution of Mechanical Engineers* en Angleterre, la métallographie est sortie de la phase embryonnaire et s'est constituée en science indépendante. Aujourd'hui, en possession d'une méthode élégante et relativement accessible, les nouveaux venus, ceux qui n'ont pas assisté aux pénibles tâtonnements du début, doivent même s'étonner d'une intervention si tardive du microscope dans un domaine où ils sont à même d'en apprécier tous les services.

Un bref historique n'est donc pas déplacé dans cette étude, et ce sera justice que d'y rendre un hommage mérité aux patients efforts qui nous ont frayé la route.

LES ORIGINES DE LA MÉTALLOGRAPHIE MICROSCOPIQUE.

L'invention du microscope, attribuée comme on sait au Hollandais Zacharias JANSEN, précédant de peu FONTANA, de Naples, remonterait déjà à 1654. Mais, comme on pense bien, les premiers microscopes étaient très imparfaits ; ils donnaient des images confuses et des grossissements insuffisants. Ainsi les microscopes légués par LEEUWENHŒCK à la Société Royale de Londres ne pouvaient donner plus de 160 diamètres ; et cependant cet observateur célèbre, le père de la micrographie, passait en même temps pour le plus habile de son temps dans la taille des verres d'optique. Les études micrographiques ne purent donc prendre un développement sérieux que lorsque AMICI à Modène, puis à Florence, et CHEVALIER, à Paris, à l'exemple de FRAUNHOFER, appliquèrent au microscope les découvertes d'EULER (1774) sur l'achromatisme. RÉAUMUR n'en a que plus d'honneur à avoir décrit et dessiné, dès 1722, dans son *Art de convertir le fer en acier*, les grains microscopiques de l'acier, et suivi au microscope les variations de structure d'une fonte trempée en coquille dans son adoucissement provoqué par le départ des éléments étrangers.

1. *La lumière électrique*, 1890, 256.
2. Rapport à la Commission des méthodes d'essai des Matériaux de construction (10 octobre 1892).
3. La Société d'Encouragement vient de publier un recueil des travaux exécutés sous son patronage, sous le titre : *Contribution à l'Etude des Alliages*, 1901.

Digitized by Google

C'est de l'apparition des premiers microscopes achromatiques (1823), pouvant déjà donner 500 diamètres, que datent les progrès de la micrographie des tissus organisés. Mais en ce qui concerne les roches et les substances métalliques, la technique préparatoire laissait encore par trop à désirer pour que ce mouvement s'étendît jusqu'à elles. Les minéralogistes étaient encore réduits au procédé publié en 1774 par l'anonyme français D. F.,[1] qui consistait à pulvériser la substance et à en identifier les différents fragments en les comparant sous le microscope avec des fragments connus. CORDIER, auquel on peut appliquer les mots de BUFFON, « le génie n'est qu'une longue patience », n'en était pas moins arrivé en perfectionnant la méthode de D. F., et grâce aussi à une adresse manuelle exceptionnelle, à l'analyse immédiate des basaltes.

Plus inaccessible encore devait paraître l'étude microscopique des substances métalliques qu'il ne pouvait être question de pulvériser; aussi devons-nous enregistrer et mettre en juste lumière les recherches peu connues de l'ingénieur des mines Jules FRANÇOIS qui, dès 1843, a suivi au microscope la marche de la réduction du fer, de son minerai. Comme en font foi les passages suivants[2], le premier il a décrit le réseau cellulaire du fer et les modifications apportées dans la structure de l'acier par la trempe.

« Si, à ces données de l'analyse, on joint l'observation microscopique sous un gros-
» sissement de 300 à 400 fois, on voit que le fer ordinaire n'est autre chose qu'un réseau
» métallique dont le tissu fort serré noie des parties scoriacées.....

» Les particules à observer étaient détachées avec de petits burins d'horlogerie et à
» coups de petits marteaux à ressort. L'acier détrempé a offert tous les caractères d'agré-
» gation moléculaire du fer ordinaire, tandis qu'après la trempe la structure pseudorétî-
» culaire a fait place à la structure allongée. »

Il faut arriver à la seconde moitié du siècle pour assister à l'émancipation véritable de l'étude des roches. NICOL avait bien préparé les voies en imaginant en 1827 la taille des lames minces, et adaptant, l'année suivante au microscope, le prisme qui a gardé son nom. Les outils étaient créés ; la méthode restait à naître.

DESCLOIZEAUX et SÉNARMONT, dans leurs études sur la polarisation chromatique, en apportèrent les principes. Les minéralogistes tardèrent quelque peu à en tirer parti. L'Anglais SORBY, en 1856 et 1858, donna l'exemple et fut suivi par les minéralogistes du continent. Von RALH, GERHARDT, REUSCH, VOGELSANG, ZIRKEL, TSCHERMAK, BORICKY, ROSENBUSCH jetèrent les fondements d'une science nouvelle : la pétrographie.

Si nous revenons à l'étude des métaux, corps opaques même en coupes minces, qui n'avaient pu bénéficier du développement de l'optique physique, aucun progrès ne se manifesta jusqu'en 1864. Et cependant la technique appropriée, celle dont nous disposons aujourd'hui, était connue depuis longtemps, au moins quant à son principe. Dès 1808 le directeur de la manufacture impériale de porcelaine de Vienne, Alois-Joseph WIDMANSTETTER[3], d'autres disent Beckh WIDMANSTETTER, d'autres enfin WIDMANSTATTEN, avait imaginé, pour étudier les fers météoriques, un procédé très ingénieux, dont la première mention ne se retrouve que dans un mémoire de SCHWEIGGER de 1813. Les sections polies de certains fers météoriques, chauffées aux couleurs de revenu ou attaquées par un acide, se recouvrent de figures que l'on désigne depuis sous le nom de *figures de Widmanstatten.* Nous connaissons aujourd'hui la cause de ces apparences; ces fers météoriques sont essentiellement constitués par la juxtaposition de fers nickelés de compositions différentes qui, considérés comme des espèces minéralogiques distinctes, ont reçu des noms spéciaux, tels que l'octibbehine ($FeNi^2$), la catarinine (Fe^3Ni), la tœnite (Fe^6Ni), la plessite ($Fe^{10}Ni$), la kamacite ($Fe^{14}Ni$), la braunine ($Fe^{16}Ni$)[4]. Ces alliages sont inégalement, à une température convenable, oxydables à l'air, ou à la température ordinaire, attaquables par les acides. Les figures obtenues, circonstance exceptionnelle, sont discernables à l'œil nu et gravées assez profondément dans le cas d'une attaque aux acides pour avoir pu servir entre les mains de SCHREIBERS[5], de clichés propres à l'impression. Ces mêmes fers météoriques, comme l'ont montré DAUBRÉE et SORBY, fondus, et polis sur une section, ne donnent plus de figures visibles.

Il en est de même pour la généralité des alliages et des métaux ; les figures de corrosion des surfaces métalliques polies ne sont discernables qu'au microscope; certains détails de structure échappent même aux grossissements les plus élevés; on s'explique

1. D'après FOUQUÉ et MICHEL-LÉVY. Minéralogie micrographique, 1879, 15.
2. Recherches sur le gisement et le traitement des minerais de fer, Paris. Carilian GŒURY et DALMONT, 1843, 308 et 309.
3. Voyez E. COHEN. Meteoritenkunde, Stuttgart, 1894, 40.
4. Stanislas MEUNIER. Météorites, Paris, 1883.
5. Voyez de telles reproductions dans Beitraege zur Geschichte und Kenntniss Meteorischer Stein und Metall-Massen, Vienne, 1820.

Digitized by Google

ainsi que la technique métallographique n'ait pu naître que de l'emploi combiné du microscope et de la méthode de WIDMANSTATTEN.

Le minéralogiste SORBY, que peuvent au même titre revendiquer les pétrographes et les métallographes, passant des fers météoriques aux fers industriels, résolut le premier, et avec bonheur, les difficultés du polissage et de l'éclairage des préparations métalliques. Nous lui devons nos premières connaissances positives sur les constituants immédiats des aciers et des fontes. Expérimentateur adroit, ses publications [1], qui s'étendent de 1864 à 1894, sont aussi d'un observateur sagace, et sont encore aujourd'hui consultées avec fruit.

Les premiers travaux de SORBY étant restés ignorés sur le continent, les études métallographiques ont pris naissance d'une façon parfaitement indépendante en Autriche, en Allemagne et en France. Dès 1873 [2], KICK aurait reconnu que l'attaque de préparations polies de fer et d'acier était propre non seulement à reconnaître la qualité des métaux, mais aussi la valeur du mode de travail employé. Des recherches plus connues sont celles de MARTENS [3] qui, dès 1878, et de WEDDING [4], dès 1885, se livrèrent à l'étude microscopique des aciers et des fontes. Leurs procédés, qui s'inspirent visiblement de la technique des fers météoriques, a donné des résultats satisfaisants pour les fontes et les spiegeleisen. Les recherches microscopiques de MARTENS sur les cassures, les soufflures et les cristallisations des lingots [5], originales, et d'une méticuleuse probité, méritent plus encore une attention particulière. Citons enfin Siegfried STEIN [6], de Bonn, qui, à son dire, aurait dès 1875 quitté les fers météoriques pour les fers industriels, et le capitaine d'artillerie Oskar DOLLIAK [7] qui, en 1884, tenta prématurément, peut-être, de rattacher à ses propriétés mécaniques les résultats acquis par son étude chimique et micrographique de la fonte servant à la fabrication des canons autrichiens.

En France, dans leur désir de conduire scientifiquement leur fabrication, les ingénieurs du Creusot ajoutèrent, dès 1880, l'examen microscopique à l'analyse chimique de leurs produits; et, en juillet 1883, l'Académie des Sciences recevait, sous pli cacheté, la *Théorie cellulaire des propriétés de l'acier*, des ingénieurs OSMOND et WERTH [8].

La première idée de ces expérimentateurs avait été de s'adresser aux lames minces; ils y avaient rencontré les mêmes difficultés qu'avait rencontrées MARTENS : l'usure des lames métalliques est difficile; elles finissent presque toujours par se décoller de leur support où elles sont fixées par du baume de Canada, ou bien se déforment et se courbent. OSMOND et WERTH arrivèrent, néanmoins, ainsi à réduire l'épaisseur à 20 μ; et, malgré l'opacité des lamelles obtenues, ils surent du moins en tirer parti. Attaqué par l'acide nitrique étendu, le fer se dissout sur place, et le carbure laisse un enduit brun dessinant, en un squelette transparent, son mode de distribution cellulaire.

Depuis quelques années cependant, s'était développé dans les usines métallurgiques, un procédé d'illustration de l'hétérogénéité macroscopique des lingots, dont on avait pu voir une série d'exemples dans l'exposition des aciéries de Reschitza et Anina à l'Exposition de Paris en 1878. Une section polie d'un lingot ne s'attaque pas uniformément par les réactifs, et se couvre de dessins visibles à l'œil et de formes variées. Ces inégalités d'attaque ont leur origine dans les phénomènes de ségrégation qui sont la conséquence des circonstances physiques et mécaniques de la solidification d'une masse liquide quelconque et de son refroidissement à la température ordinaire.

OSMOND et WERTH s'adressèrent à ce procédé pour déchiffrer la structure microscopique de l'acier. Ils confirmèrent, par cette méthode, le mécanisme de la solidification des lingots décrit par TSCHERNOFF, montrant comment cette solidification se propageait en partant des parois du moule sous la forme de cellules prismatiques normales à la paroi, se transformant ensuite en polyèdres équiaxes voisins du dodécaèdre pentagonal que la com-

1. *British Association Report*, 1864, 2, 189, 1865, 1, 139; *Proc. of the Royal Society*, 13, 333; *The Engineer*, 1882, 308, 27/10; *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1886, 1, 140, 1887, 1, 255; *Engineering*, 1891, 73, 16/1; *Journal of the Iron and Steel Institute*, 1893, 1, 365.

2. *Technische Blaetter*, 1873.

3. *Z. des Vereins deutscher Ingenieure*, 1878, janvier, mai, novembre, 1881, 24, 397; *Glaser's Annalen für Gewerbe Bauwesen*, décembre 1880; *Stahl und Eisen*, septembre 1882; *Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses*, 1882, 233; *Stahl und Eisen*, avril 1887, mai 1889.

4. *J. Iron and Steel Institute*, 1885, 187; *Stahl und Eisen*, septembre 1885, octobre 1886; *J. Iron and Steel Institute*, 1886, 989; *J. of United States Assoc. of Charcoal Iron Workers*, novembre, 1886, 120; *Verhand. des Ver. zur Beförd. des Gewerb.*, 1886; *Stahl und Eisen*, février 1887; *Mittheilungen aus den Technischen Versuchsanstalten zu Berlin*, 1888, 1, 6; *Stahl und Eisen*, avril 1889.

5. Traduit par F. OSMOND, *Bl. Soc. encouragement*, 1892, 7, 506.

6. *Stahl und Eisen*, septembre 1888.

7. *Mittheilungen über Gegenstände des Artillerie und Genie Wesens*, Vienne, 1883, 9, 467. Traduit dans la *Revue d'Artillerie*, août 1884.

8. *A. des Mines*, juillet-août 1885.

Digitized by Google

pression de billes de plomb dans une matrice imite d'une façon très fidèle. Allant plus loin, ils montrèrent comment ces cellules élémentaires de fer, rejetant autour d'elles les matières étrangères, le carbure de fer entre autres, tendaient à se trouver séparées les unes des autres par un *ciment*. Ajoutons, qu'au cours de cette étude, les auteurs développaient nos connaissances sur l'état chimique du carbone dans les aciers en même temps que paraissaient les premiers principes de la *théorie allotropique* de la trempe, émise déjà par JULLIEN et par TRESCA, et qui a continué à faire son chemin malgré tout le scepticisme dont elle fut d'abord accueillie.

Nous ne saurions enfin oublier, dans cet exposé des origines de la métallographie, les recherches de TSCHERNOFF[1], à Obouckoff, qui, dès 1868, a étudié au microscope les cristaux des géodes, ou « retassures » des lingots d'acier et décrit et dessiné les cristaux microscopiques de certaines fontes, dans lesquels nous reconnaissons aujourd'hui le carborundum.

RECHERCHES RÉCENTES.

L'analyse des recherches métallographiques, entreprises dans ces dernières années, nous conduirait au delà des limites d'un article de cette *Revue*. Contentons-nous d'en mentionner les grandes lignes, nous réservant de revenir, avec plus de détail dans la description des méthodes et de la technique, sur les plus importantes et les plus originales.

En France, alors qu'OSMOND[2] parvenait à porter un peu plus de lumière dans la question très étudiée mais restée jusque-là bien obscure de la constitution des aciers, Georges GUILLEMAIN[3] recourait à ce nouveau mode d'investigation, pour se guider dans la conduite de la fabrication des bronzes et des laitons.

La difficulté du problème, dans ces alliages complexes, faisait désirer l'étude de cas plus simples permettant de vérifier, sur les métaux, les lois des équilibres des solutions salines étudiées par les physico-chimistes, GUTHRIE, d'abord, puis VAN'T HOFF, LE CHATELIER, ROOZEBOOM et d'autres encore. CHARPY[4], dans ses recherches présentées à la Commission des alliages de la Société d'encouragement, rencontra un certain nombre d'exemples typiques d'alliages binaires et ternaires. D'autre part, OSMOND et ROBERT-AUSTEN[5] présentaient à la Société Royale de Londres, leurs recherches d'un caractère très général sur la structure des métaux. OSMOND[6], dans son étude des alliages cuivre-argent, avait ensuite l'occasion de préciser nos connaissances sur les alliages que GUTHRIE avait appelés *eutectiques*. Il passait ensuite à la micrographie des alliages de fer et de nickel[7] dont il avait étudié les propriétés magnétiques, et où il amassait des matériaux qui devaient lui servir dans les études cristallographiques sur le fer et ses alliages industriels[8]. Plus récemment, poursuivant la voie déjà frayée par CHARPY[9], puis élargie par EWING et ROSENHAIN[10], il reprenait la question d'une importance pratique évidente de l'étude microscopique des déformations des métaux soumis à des efforts[11]. Enfin, en 1900, les métallographes purent se réjouir de voir se

1. Mémoires lus à la *Société technique impériale de Russie*, avril 1868 et décembre 1878; traductions: Premier mémoire: ANDERSON, *Remarks on the manufacture of steel and the mode of working it*, Londres 1876. Deuxième mémoire: ANDERSON, *Proc. of the Institution of mechanical Engineers*, janvier 1880; *Bl. indust. min., Saint-Etienne*, 1880.

2. *La Lumière électrique*, février 1890, 251; *C. r.*, 1891 (1er semestre), 578; *J. of the Iron and Steel Institute*, 1891, 1, 100; Commission des méthodes d'essai des matériaux de construction, octobre 1892; *Transactions of the American Institute of Mining Engineers* (Congrès de Chicago), 1893, 22, 243; *C. r.*, 1894 (1er semestre), 532, 807, (2e semestre), 329; *J. Iron and Steel Institute*, 1894, 1, 316; *Bl. Soc. encouragement*, mai 1895; *C. r.*, 1895, 11/11; *J. Iron and Steel Institute*, 1895, décembre; *Transactions Amer. Inst. Mining Engineers*, 1897, 27; *J. Iron and Steel Inst.*, 1897, 1, 54, 2, 142; *C. r.*, 1899, 19/6; *The Metallographist*, octobre 1899, janvier 1900 (OSMOND et CARTAUD), janvier 1901.

3. *C. r.*, 1892, 25/7, photographies dans P. WEISS, *Le Cuivre*, Baillère, 1894; OSMOND, *Baumaterialienkunde*, 1897.

4. *Bl. Soc. encouragement*, février 1896, mars 1897; *Metallographist*, 1, n° 2; Séances *Soc. phys.*, 1897; *C. r.*, 1898 (1er semestre), 1569 et 1645; *Bl. Soc. encouragement*, juin 1898; *Metallographist*, 2, n° 1; *Bl. Soc. encouragement*, mars 1902 (CHARPY et GRENET).

5. *Bl. Soc. encouragement*, août 1896.

6. *C. r.*, 1897 (1er semestre), 1094 et 1234; Congrès de l'Association internationale pour l'essai des matériaux de construction, Stockholm, 1897, publié dans *Baumaterialienkunde*, Stuttgart, 1897; *The Metallographist*, 1897, 1, n° 1.

7. *Proc. of the Institution of Civil Engineers*, session 1898-1899; *C. r.*, 1898, 9/5.

8. *A. des Mines*, janvier, août 1900 (OSMOND et CARTAUD).

9. *C. r.*, 1896 (2e semestre), 225, 488, 876; *Génie civil*, décembre 1896.

10. *Philosophical transactions A.*, 1899, 193, 353.

11. Congrès de l'Association internationale pour l'essai des matériaux de construction, Budapest, 1901, publié dans *Baumaterialienkunde*, Stuttgart, septembre 1901 (OSMOND et CARTAUD); *Bl. Soc. encouragement*, avril 1901 (FRÉMONT et OSMOND). *R. G. C.*, 1902, 5, 18.

Digitized by Google

joindre à eux Henri Le Chatelier[1], le promoteur et le membre le plus dévoué de la Commission des alliages, dont les travaux sur les équilibres et sur les propriétés physiques des alliages avaient été déjà maintes fois invoqués dans l'interprétation scientifique des constatations microscopiques.

En Allemagne, nous avons à enregistrer, dans ces dix dernières années, les travaux de Martens[2] et de Wedding[3]. Mais Martens, de plus en plus absorbé par l'organisation de la *Koenigliche Mechanisch-techische Versuchsanstalt*, de Charlottenburg, près de Berlin, a dû, dès 1896, abandonner ses études micrographiques personnelles. Cet institut était, il y a quelques mois à peine, unique encore en son genre; ses laboratoires ont pour but, outre les recherches techniques, de fournir un contrôle officiel des matériaux industriels. Martens y a installé un laboratoire métallographique modèle dont la description détaillée se trouve dans le sixième cahier des *Mittheilungen aus den Koeniglich-technischen Versuchsanstalten*, de 1891 et le troisième cahier de 1899. Son élève, Emil Heyn[4], qui lui a succédé dans la partie micrographique a déjà fait ses preuves d'adroit praticien et d'observateur avisé.

En Hollande, le professeur Behrens[5], abandonnant momentanément l'analyse microchimique des sels, a consacré à l'acier et aux alliages quelques années d'études qui, comme nous le verrons plus loin, n'ont pas été sans profit pour la métallographie.

En Angleterre, les belles recherches de Sorby ont suscité des imitateurs. Citons le professeur Arnold[6], de Sheffield; Th. Andrews; J.-E. Stead, de Middlesborough; E.-H. Saniter; Sir Robert-Austen[7], le savant chimiste de la Monnaie Royale de Londres, plus connu par ses recherches sur la physique des alliages que comme micrographe. Enfin le professeur Ewing, déjà cité. Les travaux de Stead[8], par leur originalité et leur minutieuse exactitude, méritent une mention toute spéciale.

En Amérique, Bayles[9] fit connaître les travaux de Sorby et de Martens, dès 1883, et bientôt Lynwood Garrisson[10], puis Dudley[11] appliquèrent leurs méthodes au fer et à l'acier. Trois mémoires concernant la métallographie se rencontrèrent au Congrès de Chicago, en 1893; aux communications d'Osmond et de Martens s'en joignait une troisième de l'Américain Albert Sauveur[12], se distinguant des deux autres par cette préoccupation, bien américaine, de l'application pratique immédiate; il y montrait tout le parti que l'on pouvait tirer de la micrographie dans la conduite de la fabrication des rails d'acier. Depuis lors, Albert

1. *Bl. Soc. encouragement*, septembre 1900; *Cours du Collège de France*, années scolaires 1899-1900, 1900-1901.

2. *Stahl und Eisen*, mai, juillet 1892; *Tech. Versuchsanstalt*, 2e partie, 1892; *Glaser's Annalen*, 1892, 30, 201; *Verhandl. des Vereins fur Eisenbahnkunde*, 1892, 67; *Transactions of the American Institute of Mining Engineers*, 1893, 23, 37 (Congrès de Chicago); *Stahl und Eisen*, septembre 1894, juin, octobre 1895; *Tech. Versuchsanstalt*, janvier 1896.

3. *J. Iron and Steel Institute*, 1890, 2, 558; *Stahl und Eisen*, novembre 1891, mai 1892, novembre 1893, octobre 1894, *Idem*, 15, 507.

4. *Tech. Versuchsanstalt.*, 1900, 315; *Z. Deutsch. Ing.*, 1900, 14 et 16; *Stahl und Eisen*, 1900, 16; Congrès de l'Assoc. pour l'essai des mat. de construction, Budapest, sept. 1901.

5. *Acad. Sc.* (Amsterdam), 1891, 2, 654; *Recueil trav. chim. Pays-Bas*, 1891, 10, 261, 1894, 13, 155; La structure microscopique des alliages et des métaux, édité par Voss, Hambourg et Leipzig, 1894.

6. *J. of the Iron and Steel Institute*, 1890, 2, 209, 1894, 1, 124; *Soc.*, août 1894 (Arnold and Read); *Proc. Inst. of Civil Engineers*,, 1895, 123, 127; *Iron and Coal Trade Review*, janv. 1896; *Engineering*, mai 1896; *The mineral industry*, 1896, 5, 697; *Iron and Steel Institute* Meeting d'août 1898; *The Metallographist*, janvier 1899, 2; *J. Iron and Steel Institute*, 1899, part. I (Arnold and Andrew M. William); *Iron and Steel Institute* (Meeting de mai 1901).

7. *Bl. Soc. encouragement* (*loc. cit.*), *Transactions of the Royal Soc.*, 1896 (Robert-Austen et Osmond); 5th report of the Alloys Research Commitee, *Institution of Mechanical Engineers*, février 1899.

8. *Iron and Steel Inst.*, 1894, 1, 292; *Proc. Cleveland Inst. of Engineers*, décembre 1895; *Iron and Steel Trade's Journal*, décembre 1896; *Iron and Steel Inst.*, 1897, 1, 42; *J. West of Scotland Iron and Steel Inst.*, 1897, 4, 23; *Iron and Steel Inst.*, 1897, 2, 151; *J. Soc. Ch. Ind.*, mars et juin 1897; *Metallographist*, juillet 1898; *Iron and Steel Inst.*, (Meeting mai 1898); *The Metallographist*, octobre 1898; *Iron and Steel Inst.*, août 1898; *J. Soc. Ch. Ind.*, décembre 1898; *The Metallographist*, octobre 1899; *J. Iron and Steel Inst.*, septembre 1900; *Engineering*, déc. 1901; *J. Iron and Steel Institute*, 1902, 58, 60, n° 1.

9. *Trans. Amer. Inst. of Min. Engineers*, février 1883.

10. *Trans. Amer. Inst. of Min. Engineers*, 1885, 14, 64, 1886, 14, 913, 1887, 10, 761; *Franklin Instit.*, mars 1887.

11. *Journal N-Y. microscopical Soc.*, Octobre 1891.

12. *Trans. Amer. Inst. of Min. Engineers*, 1893, 22, 546, traduit et commenté par F. Osmond; *A. des Mines*, août 1895; *J. Iron and Steel Institute*, 1897, 2, 145; *Eng. and Min. Journal*, juin-novembre 1897; *The Metallographist*, années 1898-1902, publication trimestrielle spécialement consacrée à l'étude des métaux, propriétés physiques, microstructure, traitement industriel et applications. Boston Testing Laboratories, Boston (Massachusetts, U. S. A.).

Digitized by Google

SAUVEUR, instruit par son expérience industrielle, n'a cessé de se consacrer au développement dans son pays de recherches métallographiques, leur réservant une large place dans ses laboratoires d'essai de Boston, fondant, en 1898, le journal spécial *The Metallographist*, et initiant à ces études les jeunes ingénieurs de l'Institut technique de Massachussetts. N'oublions pas le professeur HOWE, de la Columbia University de New-York, qui a été le premier à introduire les données micrographiques dans l'enseignement métallurgique et à les présenter sous une forme didactique accessible; dernièrement enfin, il les a fait entrer également dans les programmes d'éducation pratique de ses élèves qui sont astreints à des manipulations réglementaires de métallographie.

Paris, Mai 1902. *(A suivre.)*

Sur une nouvelle diastase : la Catalase[1]

Son histoire, ses propriétés, son rôle dans la nature

PAR M. M.-EMM. POZZI-ESCOT

Ingénieur-Chimiste

aux Laboratoires de recherches Scientifiques et Industrielles

de M. Georges JACQUEMIN

Action des acides et des bases. — KJELDAHL, étudiant l'action des acides sur la sucrase, a montré que des doses faibles et croissantes d'acide, accéléraient d'abord l'hydrolyse, puis que celle-ci était ensuite ralentie, et enfin s'accélérait de nouveau. Mais à partir de ce moment, la part de la diastase semble nulle, l'acide seul agit, ou, tout au moins, a le rôle prépondérant. On peut donc conclure que de faibles doses d'acide exaltent l'action de la sucrase, et que de plus fortes l'affaiblissent. L'extension de cette conclusion à toutes les actions diastasiques, semble légitime; il y a pour toutes diastases une dose d'acidité optima en deçà et au delà de laquelle elles semblent moins actives. Quant à l'action des alcalis, elle est l'inverse de celle des acides, ou plus exactement, il semble qu'il n'y ait aucune discontinuité entre les deux actions, et si l'on considère les diastases actuellement connues, on peut conclure, en l'état actuel de nos connaissances, qu'à mesure que l'alcalinité augmente, l'action de la diastase devient de plus en plus faible; l'alcalinité croissante provoque la destruction de la diastase à toutes les températures, avec les acides inversement l'action semble s'accélérer jusqu'à un point optimum. Avec les catalases on trouve une action inverse, les acides dilués retardent l'action alors que les alcalis l'activent; mais ici on peut se demander quelle est, dans l'action destructive, la part de la diastase et celle de l'alcali. On sait en effet que l'eau oxygénée est surtout stable en liqueur acide, il n'y a donc pas lieu de s'étonner outre mesure de cette anomalie qui, en d'autres circonstances, pourrait surprendre. Un essai fait avec une solution de carbonate de sodium a donné le résultat suivant : la quantité d'oxygène libéré étant la même dans l'essai et le témoin ($165^{cc},3$), on compte le temps :

Essai avec 1 % Na^2CO^3	5 minutes.
Essai témoin 1 % Na^2CO^3	14 —

Quand l'acidité d'une solution dépasse 0,5 %, l'α et la β-catalase sont rapidement détruites. Une solution d'acide oxalique à 2 % détruit la catalase en trente minutes.

L'essai suivant, où l'oxygène a été mesuré au bout de 30 minutes, montre bien l'allure de cette action paralysante.

Témoin	150^{cc}.
Avec addition de 0,2 % de $C^2O^4H^2$	33
Avec addition de 0,2 % de SO^4H^2	28

Une solution saturée d'eau de baryte paralyse complètement la catalase-β en deux jours, la soude caustique à 1 % produit la même action instantanément; la catalase-α est moins vivement atteinte.

Action de l'alcool absolu. — L'alcool absolu est sans action, à la température ordi-

1. Pour la première partie de cet article, voyez *R. G. C.*, 1902, 5, 182.

Digitized by Google

naire, sur l'α et la β-catalase. En solution, 30 °/₀ d'alcool exercent une action retardatrice. Enfin, l'alcool absolu bouillant ne tue pas la catalase. Ce fait remarquable doit être dû à ce que toute diastase résiste à une température élevée en l'absence d'eau, et aussi à ce que l'alcool bout à une température relativement peu élevée.

Action du chloroforme. — Une certaine quantité de catalase fut mise en contact avec du chloroforme dans un lieu obscur ; puis, après quelques jours, on fit évaporer le chloroforme à la température ordinaire. Le résidu diatasique obtenu fut comparé avec la même diastase non traitée. Le dégagement d'oxygène, obtenu en dix minutes, fut :

Diastase traitée	48cc.
— non traitée	54

L'expérience avec la diastase non traitée fut faite au début, avant la mise en expérience.

Enfin, dans l'action même de la catalase, le chloroforme n'a qu'une très faible influence.

Action du phénol et du formaldéhyde. — La présence de 1 °/₀ de phénol retarde l'action de la catalase. Le formaldéhyde a une action ralentissante considérable.

Action de l'acide nitreux. — 0,4 °/₀ d'acide libre ont une action destructive très sensible en moins d'un jour. Avec 0,2 d'acide acétique et 0,22 °/₀ de nitrite de sodium, le dégagement d'oxygène devient le 1/20e de ce qu'il était.

Cette perte d'activité, que l'on constate avec le formaldéhyde et l'acide azoteux, conduit à admettre que la partie active de cette diastase serait des groupes aminés labiles, car on sait que de tels groupements sont très facilement influencés par des solutions, même très diluées, de ces composés.

Ici, l'on se trouve en présence d'une action spécifique, tandis que la perte d'activité, sous l'influence des acides chlorhydrique, sulfurique et oxalique, indique seulement une perte de labilité par migration atomique, sans que ce fait puisse en rien servir à déterminer la nature des groupes atomiques labiles eux-mêmes.

Action de l'acide cyanhydrique et de l'acide sulfhydrique. — L'α-catalase montre une grande résistance à cet acide, tout au moins tant que persiste son état insoluble. Quant à la β-catalase, elle est détruite par une telle solution.

La catalase, mise en contact pendant sa vie, avec une solution saturée d'hydrogène sulfuré, voit son activité diminuer de 2/3.

Action de l'hydroxylamine. — Les essais ont été faits avec du chlorhydrate d'hydroxylamine neutralisé par du carbonate de soude, le contact étant maintenu pendant 18 heures. La catalase-α perd tout son pouvoir catalisant ; quant à la catalase-β, son activité est diminuée de moitié.

Action de la phénylhydrazine. — Les essais ont été faits avec de l'acétate de phénylhydrazine. Il semble que la catalase-β forme un composé actif avec la phénylhydrazine. Avec la catalase-α il y a, après vingt-quatre heures, une très grande diminution d'activité. Il semble plausible que s'il existait dans la catalase un groupement cétonique ou aldéhydique, l'activité diastasique serait entièrement détruite, ce qui n'est pas.

Abondance de la catalase dans le monde végétal. — De nombreux essais ont montré que cette diastase existe chez presque tous les végétaux, la forme insoluble étant la plus abondante.

Dans le tabac herbacé, la tige semble aussi riche que les feuilles, mais les racines en sont relativement pauvres. Les phanérogames divers renferment également de la catalase.

Le tableau ci-dessous donne une idée de l'abondance de cette diastase dans le monde organique. Les essais ont été faits en pulvérisant 8gr. de feuilles, ou de graines, ou de fruits, les malaxant avec 20cc. d'eau, et filtrant.

Essais avec les feuilles. Oxygène dégagé en cc. en présence d'un excès d'eau oxygénée :

Variétés.	Temps en minutes.				
	5	10	15	20	25
Magnolia	47cc.	92cc.	129cc.	163cc.	— cc.
Houx	50	95	129	—	—
Trèfle	98	129	176	218	—
Coton	49	102	157	209	—
Rose	52	106	156	202	252

Digitized by Google

Essais faits avec différentes graines.

Le temps est exprimé en minutes dans la première colonne horizontale ; les volumes d'oxygène libérés en centimètres cubes dans les colonnes verticales.

VARIÉTÉS.		TEMPS EN MINUTES.			
		5	10	15	20
Maïs	filtrat	99,0cc.	150,0cc.	— cc.	191,0cc.
	partie insoluble	38,0	52,0	59,0	—
Orge	filtrat	9,0	14,0	17,0	—
	partie insoluble	20,0	32,0	42,0	—
Blé	filtrat	4,4	7,0	9,6	—
	partie insoluble	6,5	9,2	11,0	—
Moutarde noire	filtrat	3,0	3,0	—	—
	partie insoluble	9,5	12,7	14,0	—
Millet	filtrat	24,0	39,0	62,0	79,0
	partie insoluble	18,0	25,0	31,0	36,6
Moutarde blanche	filtrat	3,2	3,5	—	--
	partie insoluble	4,8	8,0	11,0	—
Navet	filtrat	1,0	1,7	—	—
	partie insoluble	98,0	121,0	125,0	—
Pois	filtrat	16,0	19 0	21,0	—
	partie insoluble	3,6	4,0	4,2	—
Haricots	filtrat	62,0	82,0	95,0	—
	partie insoluble	20,0	28,0	35,0	—
Lentilles	filtrat	8,2	10,2	11,2	—
	partie insoluble	18,0	24,0	26,0	—
Lupin	filtrat	44,0	60,0	70,0	—
	partie insoluble	61,0	79,0	89,0	—
Luzerne	filtrat	107,0	170,0	214,0	—
	partie insoluble	100,0	162,0	221,0	—
Coton	filtrat	112,0	112,5	—	—
	partie insoluble	75,0	101,0	103,0	—
Lin	filtrat	59,0	88,0	96,0	—
	partie insoluble	66,0	90,0	95,0	—
Pavot	filtrat	72,0	132,0	194,0	—
	partie insoluble	92,0	150,0	203 0	—
Betterave	filtrat	25,0	30,0	32,0	—
	partie insoluble	24,0	31,0	33,0	—
Citrouille	filtrat	96,0	142,0	167,0	—
	partie insoluble	64,0	82,0	96,0	—
Pêche	filtrat	50,0	108,0	132,0	—
	partie insoluble	178,0	214,0	226,0	—
Châtaigne	filtrat	63,0	99,0	116,0	—
	partie insoluble	68,0	89,0	96,0	117 0
Amande	filtrat	22,0	36,0	48,0	—
	partie insoluble	5,5	7,5	9,5	—
Noix	filtrat	50,0	85,0	89,0	100,0
	partie insoluble	85,0	92,0	95,0	—
Arachide	filtrat	117,0	123,0	124,0	—
	partie insoluble	72,0	97,0	110,0	—
Orange	filtrat	1,5	1,8	—	—
	partie insoluble	2,5	2,5	—	—
Citron	filtrat	1,0	1,5	—	—
	partie insoluble	0,6	0,8	—	—

Les tableaux précédents montrent que la chair des fruits acides est généralement pauvre en catalase, mais que, par contre, la graine peut en être très riche. Il paraît évident qu'une accumulation d'acide tue la diastase. On constate, en outre, que dans les graines contenant des éléments gras, la proportion de diastase est plus abondante que dans les autres. Pendant la germination de la graine, la proportion de catalase croît considérablement.

Chez les moisissures, la quantité de catalase peut devenir très considérable. Des

Digitized by Google

spores de *Penicillium glaucum* furent semés dans un bouillon de culture de composition suivante :

Peptone	0,1 %
Glucose	0,5
Acide malique	0,2
K^2SO^4	0,1
$MgSO^4$	0,01

Après quatre semaines, ayant obtenu une abondante végétation, on essaya le liquide filtré, coloré en jaune ambré. Il fournit un abondant dégagement d'oxygène. Les mycelium du *Penicillium* se montrent très riches en catalase. M. Oscar Lœw a fait une série d'expériences des plus concluantes sur ce sujet. Ainsi, des mycelium ayant été lavés pendant longtemps avec de l'alcool, puis avec de l'eau et séchés à 40°, furent broyés, $0^{gr.},5$ mis dans $20^{cc.}$ d'eau avec additions successives de $90^{cc.}$ d'eau oxygénée, dégagèrent en quarante et une minutes $800^{cc.}$ d'oxygène (Pression $771^{mm.}$ T : 21° C).

Le *Pleurotus sapidus* s'est également montré riche en β-catalase.

Les mêmes essais ont été faits avec la levure de bière qui s'est montrée très riche en catalase-α. Les diverses espèces de bactéries renferment également de la catalase, mais la proportion semble être un peu fonction de nutrition. On sait que les bactéries produisant des *oxydases* sont rares. Roux (*C. r.*, 1899, 128, 212) a montré que le *B. coli* en produisait.

Le monde animal se montre également riche en catalase ; les extraits aqueux du pancréas, du foie, de la cervelle, des muscles, le sérum du sang en renferment. Elle fait défaut dans l'urine. Les infusoires, les insectes, les vers, les mollusques ont été examinés également avec succès. M. Oscar Lœw a fait toute une série d'essais sur le pouvoir catalytique des différentes parties du corps des insectes.

On trouve la catalase dans le lait, mais ici on observe de très grandes divergences que l'on peut attribuer aux modifications des conditions de nutrition.

Le fait seul que la catalase décompose avec énergie le peroxyde d'hydrogène ne suffit pas, en lui-même, pour justifier sa nature de diastase oxydante, *d'oxydase*. En est-elle une, vraiment? On est tenté de l'admettre, si l'on considère que l'on trouve les propriétés catalytiques, jointes au pouvoir oxydant, dans d'autres substances telles que le noir de platine, par exemple. Mais le noir de platine possède une propriété oxydante à un degré tel qu'il est propre à transformer l'acide gaïaconique en gaïacosonide, même en l'absence d'eau oxygenée, réaction que ne donne pas la catalase. Avec le noir de platine, on connaît même des réactions de réduction (*B.*, 23, 675). Ainsi, du noir de platine, mis en contact avec du glucose et des nitrates, transforme le glucose en acide, et le nitrate en ammoniaque, par migration moléculaire.

Cet intéressant processus montre qu'un agent oxydant peut, sous certaines conditions, devenir un agent de réduction; il mérite, à ce point de vue, d'être retenu pour servir à l'étude de la cellule vivante.

Que sont les diastases? — Des agents transmetteurs d'énergie seulement, et les oxydases ne sont que cela et non pas uniquement des convoyeurs d'oxygène, et c'est en cela qu'on voit bien combien sont en défaut les théories nouvelles où l'on veut faire intervenir un agent minéral (Voyez Pozzi-Escot : *Les Diastases et leurs applications* chap. IX et XII, 2e part.).

On a donné un certain nombre de réactions propres aux diastases oxydantes, dites oxydases. Signalons l'oxydation de certains aldéhydes, la formation de gaïacosonide, la transformation de l'hydroquinone en quinone, l'oxydation de l'alcool méthylique, l'oxydation de l'acide urique, etc.

Les catalases sont sans action sur l'acide gaïaconique : ce fait qui semble décisif contre l'admission d'une catalase, diastase oxydante, ne l'est pas en réalité, car on sait que l'action des oxydases peut être spécifique ; qu'elles peuvent n'agir que sur certains groupes de corps; qu'elles demandent, chez ceux-ci, certains caractères chimiques, l'existence de composés atomiques à labilité propre, ou bien, enfin, l'existence d'une structure interne, d'une stéréochimie particulière.

Grüss a montré récemment qu'il existe dans l'orge avant la germination, dans le voisinage du scutellum une région oxydant le chlorhydrate de paraphénylène-diamine et n'agissant pas sur l'acide gaïaconique : c'est la *spermase*. On ne peut pas produire non plus, avec les catalases, la réaction des indophénols. Cependant la catalase a une action oxydante caractéristique sur l'hydroquinone, qu'elle transforme rapidement en quinone

On sait que certains oxydants sont susceptibles de transformer des solutions très diluées d'eugénol en vanilline, la catalase paraît incapable d'exercer une action oxydante analogue. L'alcool éthylique n'est pas non plus oxydé, ni le carmin d'indigo en solution neutre.

Digitized by Google

Quoi qu'il en soit, il semble légitime de conclure qu'on se trouve, avec les *catalases* en présence d'un quatrième groupe de diastases oxydantes.

Rôle physiologique de la catalase. — Il semble qu'il n'existe pas un seul groupe d'organismes, pas un seul organe, voire même pas une seule cellule végétale qui ne renferme cette diastase. Or ce fait ne peut être accidentel; il lui faut une signification. Quel est donc le rôle physiologique, l'importance vitale de la catalase? Considérons sa propriété principale : qui est d'être propre à la destruction du peroxyde d'hydrogène. Cette propriété peut-elle être appelée à avoir une importance physiologique? Y a-t-il production d'eau oxygénée dans les cellules vivantes? Et la destruction de ce produit peut-elle être un avantage pour la cellule? La production d'eau oxygénée dans les cellules pendant l'accomplissement du processus respiratoire paraît on ne peut plus probable. De récents travaux ont montré qu'il suffisait que des atomes d'hydrogène labile viennent au contact d'oxygène libre pour provoquer la formation d'eau oxygénée. Il suffit de rappeler les travaux faits sur ce sujet par Bamberger (*B.*, 1900, 33, 113) avec la phénylhydroxylamine et ceux de W. Manchot (*Ueber freiwillige Oxydation,* Leipzig, 1900) sur l'oxanthranol et sa transformation en anthraquinone; de même la transformation de l'hydrazotriazol en azotriazol, etc.; de même les travaux de Engler (*B.*, 1900, 33, 1103) sur d'autres oxydations; la transformation, suivant Baeyer (*B.*, 1900, 33, 1582) du benzaldéhyde en benzoate d'hydroxyle $C^6H^5.COO.OH$ par auto-oxydation, et la transformation ultérieure en acide benzoïque.

Les oxydations qui prennent naissance au contact du protoplasma vivant des cellules ont souvent été attribuées à un accroissement de l'énergie chimique de l'oxygène; d'autres fois cependant on y a vu la formation passagère de protoxyde d'hydrogène. Cependant, il paraît beaucoup plus probable que cette facilité intracellulaire d'oxydation se trouve plus étroitement liée à la grande labilité des éléments protéiques, en d'autres termes, à une accumulation d'énergie chimique dans ceux-ci, plutôt qu'à la tendance naturelle qu'aurait l'oxygène à intervenir soit sous forme libre, soit sous celle de protoxyde. D'autre part, il est un fait certain, c'est que le peroxyde d'hydrogène ne peut pas être utilisé directement comme agent oxydant par le protoplasma vivant, car il attaquerait les groupes actifs de la matière protéique vivante, en lieu et place des thermogènes accumulés dans la cellule, et le résultat certain de cette intervention du peroxyde d'hydrogène serait le dépérissement ou la mort de la cellule. En un mot, le caractère hautement nocif de l'eau oxygénée pour la cellule vivante est un fait depuis longtemps connu et admis.

Dès lors on peut entrevoir quel doit être le rôle de la catalase dans le monde vivant, car tout semble concourir à faire admettre la possibilité, l'évidence même de la formation d'eau oxygénée au sein de la cellule.

Que se passe-t-il alors? Il faut, et cela explique le rôle de la catalase, que cette eau oxygénée soit détruite dès qu'elle apparaît et telle doit être la fonction dévolue à la catalase. C'est un agent protecteur, dont le rôle n'est pas moindre que celui des diastases édificatrices.

L'oxygène libéré par cette action destructive doit pouvoir être utilisé immédiatement, pour l'accomplissement du processus respiratoire.

Le dégagement d'oxygène que provoque la catalase au contact du peroxyde d'hydrogène rappelle un autre processus analogue, c'est l'assimilation du carbone. Cette assimilation du carbone et l'élaboration des hydrates de carbone dans les feuilles ont donné lieu à différentes hypothèses. Il y a d'abord celles qui admettent l'origine purement minérale des sucres de la feuille et ne font contribuer à leur synthèse que les éléments de l'acide carbonique et de l'eau, puis celles qui expliquent la genèse des hydrates de carbone par une élaboration protoplasmique à laquelle prendraient part, non seulement le carbone et les éléments de l'eau, mais aussi toutes les matières nutritives absorbées par les racines; en un mot, on veut voir dans ces hydrates de carbone des produits de synthèse, fruits de la nutrition générale des cellules vertes des plantes. C'est ainsi que Baeyer admet que les éléments de l'eau et de l'acide carbonique se condensent pour donner de l'aldéhyde formique :

$$CO - O + H^2 - O = HCOH + 2O,$$

qui se condense lui-même pour donner un sucre, suivant l'équation :

$$12HCOH = C^{12}H^{22}O^{11} + H^2O$$

Suivant d'autres auteurs, il interviendrait un polymère de l'acide orthocarbonique de façon que l'on ait :

$$6C(OH)^4 = C^6H^6(OH)^6 + 12O + 6H^2O$$

Le phénol produit dans cette équation se transformerait ultérieurement en son isomère, le glucose.

Digitized by Google

Bach admet le système suivant où intervient l'acide carbonique dissous :

$$3H^2CO^3 = 2H^2CO^4 + C + H^2O$$
$$C + H^2O = HCOH$$
$$2H^2CO^4 = 2CO^2 + 2H^2O^2 = 2CO^2 + 2H^2O + 2O$$

On a ainsi le volume d'oxygène qui correspond au volume d'acide carbonique dont le carbone a été incorporé dans la molécule d'aldéhyde formique. Au point de vue expérimental, ces hypothèses n'ont pas été confirmées d'une façon suffisante. Les travaux de Fischer lui donnent toutefois un appui solide. M. Lœw voit, dans l'existence de la catalase, une brillante confirmation de ces dernières vues ; l'eau oxygénée du percarbonate donne lieu au dégagement d'oxygène des substances chlorophylliennes, il suffit de montrer que ces substances chlorophylliennes sont riches en catalase.

La catalase doit aussi être capable d'aider les phénomènes de fermentation, comme ceux de respiration, probablement en cédant de son énergie au protoplasma et lui permettant de décomposer ainsi avec une plus grande facilité certains complexes chimiques.

Du fait que la catalase détruit énergiquement l'eau oxygénée, il résulte qu'il est impossible de trouver ce dernier produit dans les cellules vivantes et ce fait va à l'encontre des affirmations de Clermont, Wurster, Bach, E. Baumann, etc. ; de même il semble inadmissible que d'autres hypothèses sur le processus respiratoire puisse être soutenue davantage.

Malzéville (Meurthe-et-Moselle).

L'INDUSTRIE DES MATIÈRES GRASSES EN RUSSIE

Par Léonce FABRE

Professeur de Chimie industrielle à l'Ecole d'Ingénieurs de Marseille.

Graines oléagineuses et Huiles.

L'industrie des graines oléagineuses et des huiles est devenue une des plus florissantes en Russie. L'exportation des graines diminue progressivement et l'huilerie nationale fait chaque année des progrès considérables.

L'huilerie russe présente deux particularités remarquables : elle n'emploie, presque exclusivement, que des graines indigènes et exporte la plus grande partie des tourteaux produits. La statistique officielle fournit les chiffres suivants :

Exportations en tonnes.

	Graines.					Tourteaux.				
	1896	1897	1898	1899	1900	1896	1897	1898	1899	1900
Lin	511.488	529.136	248.032	215 920	271.024	137.456	158.144	196.656	196.912	127.392
Chènevis	14.208	10.096	7.072	21.744	9.114	8.640	25.984	17.536	17.328	22.304
Colza	155.168	89 630	75.088	73.488	63.376	49.344	43 424	45.152	59.104	43.888
Tournesol et œillette	8.192	8.912	11.008	19.744	18.576	63.808	67.808	44.640	89.632	133.696
Graines diverses	—	—	—	—	—	21.904	24.400	29.184	27.520	29.312
	689.056	637.504	341.200	330.896	362.090	281.152	319.760	333.168	390.496	356.592

Importations en tonnes.

	1895	1896	1897	1899	1900
Coprah	35.328	40.653	44 544	32.480	36.592
Ricin				16.688	10.448
Sésame	—	—	—	—	—

Digitized by Google

Au point de vue de la production totale des différentes graines, d'ailleurs assez difficile à établir faute d'une statistique rigoureuse, on arrive aux chiffres suivants :

Récolte en tonnes.

Années	Lin	Chènevis
1896	700.800	271.888
1897	513.793	185.217
1898	560.912	179.440
1899	315.136	291.088
1900	389.616	214.512

Les huileries ont fait en Russie des progrès considérables et, en 1897, le nombre de ces usines s'élevait à 647 avec plus de 8.000 ouvriers.

Actuellement ces chiffres sont dépassés. Au point de vue statistique, pour l'année 1897, la production des huiles a été en tonnes :

Lin	33.855	Colza	2.589
Tournesol	16.885	Moutarde	744
Coco	10.857	Sésame	220
Chènevis	5.855	Cameline	100
Ricin	4.956	Palmiste	108

On voit que les huiles principalement extraites en Russie sont les huiles de lin, de tournesol et de chènevis. Elles sont employées toutes les trois dans une grande proportion comme huiles comestibles.

L'huile de lin est celle dont la Russie produit la plus grande quantité : elle est également utilisée dans l'industrie.

Le lin est cultivé dans toute la Russie : On distingue toutefois plusieurs variétés, entre autres les graines du Nord d'une teneur en huile de 32 % et les graines du Sud, plus riches, contenant 36 %.

Le tournesol est cultivé sur une grande échelle dans la Russie méridionale, ainsi que le chènevis.

L'huile de cameline est produite en petite quantité dans le Sud de la Russie.

L'huile de colza n'est pas fabriquée en grande quantité en Russie : c'est surtout l'exportation des graines, dont la plus grande partie est fournie par l'Ouest, qui a pris une extension considérable.

L'huile de moutarde est presque exclusivement extraite à Sarepta, une colonie allemande au bord du Volga : elle est employée comme huile comestible.

L'huile d'œillette est fabriquée en petites quantités dans le Sud et le Sud-Est de la Russie. On distingue plusieurs variétés de graines.

Le sésame est cultivé dans le Caucase et le Turkestan. Il est importé en partie de la Perse.

On distingue plusieurs variétés : le sésame russe ne contient que 40 % d'huile.

Le ricin est cultivé dans le Caucase ; mais la quantité fournie est très minime et ne suffit pas au marché, de sorte que presque toute l'huile fabriquée provient des graines importées. Les graines du Caucase contiennent jusqu'à 50 % d'huile. L'huile de ricin est employée en teinturerie et entre dans la fabrication des huiles lampantes.

L'huile de noix est fabriquée en quantité minime, ainsi que l'huile de noix de cèdre, produite dans le Sud de la Sibérie.

L'huile de coton est fournie en petite quantité par le Turkestan : ce sont surtout les petites huileries domestiques indigènes qui s'occupent de cette fabrication. Le coton cultivé est, pour la majeure partie, d'origine américaine ; et l'analyse des graines a fourni presque les mêmes résultats que celle des graines américaines. Un coton provenant de Samarkand a donné :

Farine	34,3 %
Ecorce	45.4
Huile	20,3

La culture de l'olivier n'a pas atteint des proportions considérables : on l'exploite, mais encore sur une petite échelle, en Crimée et dans le Caucase, sur la frontière persane.

Enfin, dans la Russie méridionale, on fait l'essai de nouvelles cultures. Depuis quelques années, la culture du saflore (*Cartamus tinctoria*), dont les graines fournissent jusqu'à 20 % d'huile, commence à se répandre aux environs de Saratow, tandis que celle de la soya (*Soja hispada*), dont les graines contiennent 15 % d'huile, est à l'état d'essai.

L'huile de coco est la seule huile concrète produite en quantités considérables ; elle est employée dans la savonnerie et dans la fabrication des huiles lampantes.

Digitized by Google

L'huile lampante, spécialement fabriquée pour la Russie, est un mélange d'huile minérale, dite de vaseline, d'huile de coco, d'huile de ricin et d'autres huiles végétales. Son usage est exclusivement consacré au rite religieux et la quantité fabriquée peut être évaluée à 30.000.000 kg.

Suifs.

Le commerce des suifs en Russie a éprouvé pendant les cinquante dernières années qui viennent de s'écouler un changement absolu. D'un pays producteur qui exportait en 1830 près de 65.000.000kg., la Russie s'est transformée en un pays consommateur et a importé en 1898 36.650.000kg.

L'explication de ce changement doit être cherchée dans la diminution de la production grâce à la culture progressive des pâturages naturels (steppes) et surtout dans le rapide accroissement de consommation du côté de l'industrie.

Suifs (tonnes).

Années	Exportation	Importation
1830	65.472	—
1860	58.528	—
1870	21.280	—
1890	3.720	3.495
1895	1.888	9.296
1898	1.600	36.656
1900	944	19.040

Les suifs de Russie sont principalement caractérisés par leur titre élevé : ainsi le suif de ville n'a pas moins de 45° à 46° (comme celui de la Plata) et les suifs d'os 41°-42°. Les suifs d'os de la Russie Méridionale sont généralement plus impurs et contiennent souvent des savons calcaires retenant beaucoup d'eau (jusqu'à 16 %). Ils possèdent un titre très élevé. Parmi les suifs les mieux cotés, on trouve le suif d'os blanc à l'eau de Saint-Pétersbourg provenant de la fabrication de la gélatine, le suif de cuir, le petit suif, très variable comme qualité, le suif de bœuf de Saint-Pétersbourg, le suif de mouton d'Orenbourg dit « couter » ou « courduque » provenant de l'appendice caudal du mouton, le suif de mouton du Sud ; quant au suif d'élan du Nord, il ne se trouve que rarement dans le commerce.

Les huiles de poisson sont surtout extraites dans la Russie septentrionale. L'huile des foies de morues d'Arkhangel est filtrée et les résidus restants constitués par de la stéarine se trouvent en petites quantités dans le commerce et sont employés en savonnerie.

Savons — Bougies — Glycérine.

Bien que l'industrie des savons n'ait pas atteint en Russie un développement aussi considérable qu'en France, en Angleterre et en Amérique, néanmoins elle y a fait de rapides progrès. En 1897, il y avait en Russie 558 fabriques de savon, employant 2.654 ouvriers et produisant 71.618.000kg. de savon.

Les principales qualités de savons produits sont : dans le Nord, les savons marbrés dits « d'Eschwege » (mi-cuit) et dans le centre les savons cuits résineux à base de suif, et les savons d'oléine. A cause des hauts tarifs douaniers appliqués aux huiles et aux graines étrangères, la Russie n'emploie pour la savonnerie et la stéarinerie que des suifs indigènes ou en partie importés d'Australie et d'Amérique.

Ces suifs étrangers paient de très forts droits d'entrée, et cette situation anormale de l'industrie est en partie équilibrée par le prix élevé de l'acide oléique en Russie, et par des droits d'entrée presque prohibitifs des produits des stéarineries étrangères.

D'après une récente statistique, le nombre des fabriques était de 11, occupant 3.500 ouvriers avec une production en tonnes de :

Stéarine et bougies	21.312
Oléine	9 248
Glycérine	2.816

Les procédés de saponification sont différents. La plus grande fabrique pratique la saponification acide, les autres emploient, presqu'exclusivement la saponification à l'autoclave. Les bougies fabriquées sont d'une seule qualité ; les qualités inférieures, dites de paline ou de margarine sont tirées des acides gras non pressés : un fait curieux est la production des bougies de suif qui s'élève annuellement à 1.500.000kg. environ.

La glycérine extraite en Russie est de trois qualités : brute, distillée et chimiquement pure. Cette dernière qualité jouit en particulier d'une réputation européenne.

L'acide oléique atteint en Russie un prix très élevé et il est très demandé, principalement par les fabriques de drap.

Digitized by Google

Les Usines de A. M. Shukoff a Saint-Pétersbourg.

Pour donner une idée de l'industrie russe des matières grasses, j'ai choisi l'une des plus importantes maisons de Saint-Pétersbourg qui réunit dans ses fabrications le traitement varié et complet de tout ce qui a trait aux corps gras.

Les usines A. M. Shukoff comportent actuellement une savonnerie, une huilerie, une stéarinerie et une distillerie de pétrole, à la tête desquelles se trouvent quatre directeurs techniques et quatre ingénieurs mécaniciens sans compter les deux fils du fondateur et ses deux petits-fils, qui sont les propriétaires de cette maison fondée en 1845.

Savonnerie.

La savonnerie est, on peut le dire, la plus grande qui existe en Russie : fondée en 1865, elle est arrivée à une production annuelle de 8.000.000$^{kg.}$ de savon de différentes espèces.

La fabrication se fait à la vapeur et à feu nu : les lessives sont employées pour la fabrication de la glycérine.

Les principaux savons produits sont le savon marbré d'Eschwege (comprenant cinq qualités différentes, rouge ou bleu), le savon dit d'anis (savon résineux à l'anglaise), le savon cuit résineux, le savon mou (vert et jaune).

Huilerie.

L'huilerie, qui ne date que de 1880, donne une production de 8.500.000$^{kg.}$ de différentes huiles, principalement celles de coco, ricin, lin et huiles lampantes mixtes. Le nombre des ouvriers est de 200. Les dix-huit presses actuellement en service sont principalement du système anglo-américain. A côté de la fabrication régulière des huiles précitées, l'usine s'occupe de la préparation de l'huile de lin cuite, cuite blonde, des huiles oxydées (blown-oils) de colza et de coton, du blanchiment des huiles de coco et des huiles brunes qu'on obtient par extraction du noir animal servant au blanchiment des huiles ordinaires, du traitement à la benzine des dernières traces de matière grasse contenue dans les tourteaux de ricin, de la fabrication des huiles lampantes qui sont d'une très grande importance pour la Russie : elles doivent posséder des qualités tout à fait exceptionnelles, supérieures à celles même des plus fines huiles d'olive lampantes, elles doivent brûler avec une flamme claire pendant 24 et 36 heures sans donner de fumée ni de mouchure.

Stéarinerie.

La Stéarinerie de A. M. Shukoff travaille à l'autoclave à haute pression avec acidification et distillation subséquentes. Les suifs employés sont principalement des suifs inférieurs, petits suifs, suifs d'os, etc., etc., et les produits fabriqués sont des bougies stéariques de composition différente et des bougies palmitiques.

Distillerie de pétrole.

A côté de ces usines s'occupant particulièrement des matières grasses proprement dites, la maison Shukoff possède une distillerie de pétrole ne comprenant pas moins de 100 ouvriers.

La quantité totale de pétrole distillé à Bakou a été en :

1896.....	6.272.000 tonnes
1897.....	6.888.000 —
1898.....	7.748.000 —

environ $^1/_{50}$ de cette production a été distillé hors de Bakou dans la Russie d'Europe et la distillerie de M. Shukoff pour sa part distille en moyenne 12.000.000$^{kg.}$ de pétrole brut. Les différents produits fabriqués sont des huiles de vaseline, de vaseline pharmaceutique, de broche, de machine, de cylindre « Emboline », kérosine, des huiles minérales solubles s'émulsionnant facilement et employées pour tourner les métaux, du goudron, de l'asphalte et des vaselines.

La distillation destructive (cracking) du pétrole russe, malgré le peu de recherches scientifiques faites, par suite des conditions économiques, n'est pas employée dans la pratique commerciale. La maison Shukoff a été une des premières à s'occuper de cette opération qui a fourni des huiles de cylindre, de machine, kérosine, possédant des propriétés chimiques très remarquables. L'huile de cylindre dont les constantes chimiques sont équiva-

Digitized by Google

lentes aux plus épaisses « valvolines » a l'avantage d'être un produit distillé et ne laisse aucun résidu.

Les huiles lourdes provenant du « cracking », contiennent de notables proportions de paraffine (jusqu'à 6 %) produit qui a été isolé et qui constitue une fabrication spéciale tout comme les lessives provenant du raffinage du kérosène et qui contiennent une proportion considérable de sels des acides naphténiques. Généralement ces lessives sont évaporées et le résidu brûlé pour la fabrication du carbonate de soude : mais depuis quelque temps on commence à les employer en savonnerie et la maison SHUKOFF à l'exposition universelle de 1900 exposait des savons naphténiques contenant 20 à 30 % de ce produit.

Poursuivant la recherche de tous les sous-produits du pétrole, la distillerie SHUKOFF extrait par les acides dilués les matières pyridiques contenues, il est vrai en très faible quantité, dans le pétrole.

Naturellement des usines de cette importance réclament le concours précieux et constant de la chimie. Aussi la maison A. M. SHUKOFF possède un laboratoire central des mieux organisés avec un personnel de 7 chimistes, attachés à la fabrication courante, à la réception des matières premières, et tout particulièrement aux recherches scientifiques.

C'est grâce à l'aide puissante des remarquables travaux de laboratoire, et à la haute compétence des ingénieurs qui la dirigent que la Maison SHUKOFF a acquis le rang prédominant dont elle jouit dans toute la Russie.

Marseille, le 6 Avril 1902.

SUR L'ÉLIMINATION PAR LAVAGE A L'EAU

DE

L'HYPOSULFITE DE SOUDE RETENU PAR LES PAPIERS ET LES PLAQUES PHOTOGRAPHIQUES

PAR MM. LUMIÈRE FRÈRES

Fabricants de plaques et papiers photographiques à Lyon

ET SEYEWETZ

Sous-Directeur de l'Institut chimique de Lyon.

A. — ELIMINATION DE L'HYPOSULFITE RETENU PAR LES PAPIERS.

L'élimination de l'hyposulfite de soude retenu après fixage par les épreuves sur papier s'obtient généralement en faisant passer un courant d'eau dans une cuve contenant les épreuves.

Si l'on soumet des épreuves sur papier couché (papier au citrate d'argent ou papier au gélatino-bromure d'argent) à un lavage de ce genre pendant un temps prolongé on s'aperçoit que malgré d'énormes quantités d'eau consommées, il reste toujours dans la couche des traces d'hyposulfite de soude. On en décèle aisément la présence en ajoutant un cristal de nitrate d'argent aux dernières gouttes de liquide, recueillies par pressage des épreuves mises en tas.

On est donc exposé à laisser dans la couche de l'hyposulfite de soude, si on ne lave pas les épreuves assez longtemps ; si au contraire, le lavage est trop prolongé, on détermine une altération de l'épreuve.

Nous avons recherché si l'on peut soumettre les épreuves à un traitement plus rationnel, qui ne consomme pas des volumes d'eau si disproportionnés à la quantité d'hyposulfite à éliminer.

A cet effet, nous avons d'abord étudié comment l'élimination de l'hyposulfite se produit.

Dans tous nos essais, nous avons utilisé le papier au citrate d'argent LUMIÈRE.

Nous avons d'abord soumis une seule épreuve 13×18, à une série de lavages successifs, dans les premiers essais, nous avons employé 500cc. d'eau pour chaque traitement, ensuite nous n'avons utilisé que 100 cc. quantité strictement nécessaire pour que l'épreuve soit convenablement baignée dans le liquide.

Dans les deux cas, nous avons fait des essais comparatifs en prolongeant les lavages

Digitized by Google

pendant 5 minutes, 10 minutes, 20 minutes, 1/2 heure. Nous avons évalué la quantité d'hyposulfite éliminée par titrage avec une solution d'iode dans l'iodure de potassium.

Ces titrages nous ont montré :

1° Que la quantité totale d'hyposulfite de soude éliminée après chaque opération est la même si on emploie 100cc. ou 500cc. d'eau.

2° Que la quantité maximum d'hyposulfite que l'on trouve dans chaque eau de lavage est sensiblement la même après 5 minutes de contact, 10 minutes, 1/4 d'heure ou 1/2 heure.

Il nous suffira donc d'indiquer les résultats de l'un des essais pour les faire connaître tous. Prenons le cas dans lequel l'épreuve a séjourné chaque fois 5 minutes dans 100cc. d'eau. On prélève 80cc. de liquide pour faire le titrage avec la liqueur d'iode en présence d'amidon. L'épreuve a été lavée suffisamment avant le virage pour éliminer le nitrate d'argent et l'acide citrique en excès, afin que ces substances n'apportent aucune perturbation dans les titrages.

Voici les résultats obtenus rapportés à une solution d'iode 1/200e. normale :

Désignation des lavages faits avec 100 cc. d'eau	Nombre de cc. de liqueur d'iode pour 100 cc. d'eau de lavage		Quantité d'hyposulfite correspondant à l'iode employé renfermée dans 100 cc. d'eau de lavage		
	Epreuve grossièrement essorée dans buvard	Epreuve simplement égouttée	Epreuve grossièrement essorée dans buvard	Epreuve simplement égouttée	d'hypo. cristallisé dans 100 cc.
1er lavage	355	450	0,440	0,558	
2e lavage	18	40	0.0223	0,0496	—
3e lavage	3,9	6	0,0048	0,0074	—
4e lavage	1,6	1,8	0,00193	0,0022	—
5e lavage	0,62	1,25	0,00075	0,0015	—
6e lavage	0,5	0,5	0,00062	0,0006	—
7e lavage	0,25	8,25	0,00031	0,00031	—
8e lavage	0,125	0,125	0,000:6	0,00016	—

Les nombres précédents montrent que la quantité d'hyposulfite de soude restant dans l'épreuve essorée au buvard est environ 20 fois plus faible avant le 2e lavage qu'avant le 1er, puis cette quantité diminue notablement du 2e au 3e lavage, elle devient très faible après le 5e lavage et peut être considérée comme pratiquement négligeable après le 7e lavage

Dans le cas de l'épreuve simplement égouttée l'élimination est moins rapide au début, mais à partir du 4e traitement elle devient comparable à celle de l'épreuve grossièrement essorée.

Les résultats sont sensiblement identiques si on ne lave l'épreuve que partiellement avant le virage, ou même si on ne l'immerge pas préalablement dans l'eau.

Lorsqu'on essaie de réduire la durée des lavages à 1 minute environ, au lieu de 5 minutes, l'élimination de l'hyposulfite est beaucoup moins complète, et après le 8e lavage, on trouve encore 0gr.,0013 d'hyposulfite dans 100cc. d'eau.

On peut donc adopter la durée de 5 minutes environ comme minimum de temps nécessaire pour produire le maximum d'élimination.

Les essais précédents ont été répétés un grand nombre de fois et dans tous les cas, nous avons trouvé sensiblement les mêmes résultats.

Enfin nous avons recommencé en opérant sur 10 épreuves 13×18 au lieu d'une. Nous avons employé pour chaque opération une quantité d'eau 10 fois plus grande que précédemment, soit 1 litre. Les épreuves ont été lavées dans des cuvettes 24×30, en les agitant constamment puis en les soumettant simplement à un égouttage sommaire au moment du passage d'un lavage au suivant :

Désignation des lavages	Nombre de cc. de liqueur d'iode pour 100 cc. d'eau de lavage	Quantité d'hyposulfite renfermée dans 100 cc. d'eau de lavage
1er lavage	302	0,375
2e lavage	22,5	0,0279
3e lavage	2,9	0,00359
4e lavage	0,87	0,00107
5e lavage	0,75	0,00093
6e lavage	0,5	0,00062
7e lavage	0,25	0,00031
8e lavage	0,125	0,0015

Digitized by Google

Ces résultats semblent prouver que l'élimination suffisante de l'hyposulfite peut être obtenue après 8 lavages de 5 minutes à raison de 100cc. d'eau par épreuve, les cuvettes étant bien rincées après chaque opération.

Nous avons essayé, comparativement à la méthode d'élimination par diffusion, de laver une épreuve pendant 20 minutes sous un robinet débitant environ 7l.500 d'eau par minute, c'est-à-dire en consommant 150l. d'eau. On a laissé ensuite l'épreuve 5 minutes dans 100cc. d'eau, puis titré l'hyposulfite. On a trouvé que dans ces conditions il faut 1cc.,1 de solution 1/200e normale de liqueur d'iode ; c'est à peu près la même quantité qu'après le 5e lavage dans le procédé d'élimination par diffusion.

Nous avons répété le même essai en changeant la cuvette après 10 minutes, afin de voir si la petite quantité d'hyposulfite pouvant rester au fond empêche la diffusion de se produire. Les résultats du titrage ont été sensiblement les mêmes que dans le traitement direct par un courant d'eau sans interruption.

Un autre essai comparatif a été fait en lavant l'épreuve sur le dos d'une cuvette pendant 20 minutes : l'épreuve étant laissée 10 minutes sur l'une de ses faces et 10 minutes sur l'autre. Les résultats du titrage ont été presque identiques à ceux du lavage dans la cuvette sous un courant d'eau.

Représentation des résultats. — On peut représenter par une courbe les résultats du titrage après chaque traitement par l'eau dans le cas d'une épreuve unique lavée 5 minutes dans huit bains successifs renfermant 100cc. d'eau chacun. On prend comme abscisses les nombres indiquant combien de lavages ont été faits, et comme ordonnées les quantités d'hyposulfite restant dans l'épreuve après chaque lavage. On voit alors que la courbe présente une dépression très brusque en passant du 1er traitement par l'eau au 2e, puis que la dépression s'atténue d'une façon considérable du 2e au 3e lavage pour devenir très faible à partir de ce dernier.

Difficulté de l'élimination des dernières portions d'hyposulfite. — Nous pensions primitivement qu'on arrivait à éliminer complètement l'hyposulfite retenu dans l'épreuve en employant l'un ou l'autre des procédés précédents. Nous nous basions pour vérifier ce fait sur l'absence de toute réaction produite par l'addition de nitrate d'argent ou de liqueur d'iode aux dernières eaux de lavage.

Nous avions reconnu que malgré l'absence de ces réactions, des quantités très appréciables d'hyposulfite étaient pourtant retenues énergiquement par la couche gélatinée du papier. Pour déceler leur présence il suffit après avoir bien égoutté les épreuves de les presser fortement avec la main et de recueillir la petite quantité de liquide ainsi éliminée. On constate que ce liquide donne des réactions de l'hyposulfite de soude.

Nous avons fait une série d'essais pour déterminer dans quelles conditions on arrive le mieux à éliminer ces dernières traces d'hyposulfite.

Si l'on presse les épreuves après chaque lavage on remarque que la quantité d'hyposulfite devient très faible et peut être éliminée rapidement. D'ailleurs ce phénomène a déjà été constaté avec diverses substances, notamment avec les fibres textiles imprégnées de sels solubles dans l'eau : l'élimination de ces sels se produit d'autant plus facilement qu'on tord mieux les fibres.

Nous avons, dans nos essais, comparé divers modes de pressage. Une série d'épreuves égouttées ont été placées en tas dans une cuvette 13×18 puis pressées, une autre série d'épreuves ont été, après chaque traitement par l'eau, placées les unes à côté des autres, ou en tas, dans des doubles de papier buvard, puis pressées. Enfin nous avons essayé de combiner les deux procédés et nous avons constaté qu'on obtient ainsi l'élimination la plus complète et la plus rapide de l'hyposulfite de soude. Toutefois, il faut avoir soin, après avoir exprimé l'eau des épreuves en les pressant en tas dans la cuvette, de les humecter à nouveau avec une petite quantité d'eau avant de les presser entre les deux buvards.

Néanmoins, si l'on se contente de presser fortement les épreuves les unes à côté des autres entre deux feuilles de buvard, on arrive, après sept traitements successifs par 100cc. d'eau pour chaque épreuve à éliminer toute trace d'hyposulfite de soude décelable et à ne plus avoir de réaction sensible par le nitrate d'argent.

On est frappé de l'efficacité de ce traitement en le comparant aux procédés ordinaires.

Avec le simple lavage sous l'eau courante en faisant flotter les épreuves dans une cuvette nous avons lavé 10 épreuves 13×18 dans une cuvette 24×30 pendant 5 heures avec un robinet débitant 7l.,5 à la minute (soit 2.250l. en 5 heures). Nous avons constaté, en pressant les épreuves, qu'elles donnent avec le nitrate d'argent une réaction à peu près aussi intense qu'au moment où les eaux ne contiennent plus que des quantités appréciables d'hyposulfite.

Les conditions du lavage ne sont pas notablement améliorées si l'on change les épreuves de cuvette par exemple tous les quarts d'heure pour se mettre à l'abri de l'hyposulfite qui a pu rester au fond.

Digitized by Google

Par contre, elles sont modifiées d'une façon appréciable si on presse fortement les épreuves dans la cuvette, en faisant égoutter l'eau de pressage avant de faire un nouveau traitement par l'eau.

Essai de lavage sous un courant d'eau. — Dans le mode opératoire habituel de petites quantités d'hyposulfite de soude peuvent s'accumuler au fond de la cuvette. Si on lave une épreuve sur une surface plane, le dos d'une cuvette par exemple, cet inconvénient est supprimé.

Si l'on presse une épreuve lavée deux heures sur le dos d'une cuvette (avec un robinet débitant 450 litres d'eau à l'heure) le liquide recueilli contient encore une notable proportion d'hyposulfite de soude.

Nota. — On peut facilement se rendre compte de la difficulté que doit présenter l'élimination de l'hyposulfite renfermé dans la couche gélatinée. Il suffit de verser de l'eau sur une épreuve placée sur une brique poreuse. Quelle que soit la face de l'épreuve en contact avec la brique, l'eau reste à la surface. Ce phénomène montre avec quelle difficulté l'eau traverse la couche gélatinée [1].

Conclusion. — Il résulte des essais précédents que dans les procédés habituellement employés pour le lavage des épreuves la plus grande partie de l'eau est consommée inutilement.

Pour effectuer le lavage complet d'une série de dix épreuves, voici comment il nous paraît convenable d'opérer, si l'on veut obtenir de la façon la plus rapide et la plus complète l'élimination de l'hyposulfite de soude.

Immerger sept fois successivement pendant $5^{m.}$ chaque fois dans une cuvette 30×40 contenant environ $1^{l.}$ d'eau pour chaque lavage. Avoir soin de bien agiter les épreuves pour éviter qu'elles ne se collent entre elles. Après chaque traitement placer les épreuves les unes sur les autres dans une cuvette 13×18 l'image tournée vers le fond de la cuvette. Faire couler l'eau d'égouttage, presser fortement les épreuves avec la main en faisant écouler le liquide ainsi exprimé, humecter les épreuves à nouveau avec une petite quantité d'eau, les soumettre à une 2e pression entre 2 feuilles de buvard, en les plaçant les unes à côté des autres.

Pour rendre plus efficace la pression entre les doubles de papier, il sera avantageux de faire usage d'un rouleau ou d'un battoir.

Nous avons reconnu que la méthode d'élimination de l'hyposulfite de soude que nous venons d'indiquer pour les papiers au citrate donne également de bons résultats avec les papiers au gélatino-bromure.

B. — Elimination de l'hyposulfite de soude retenu par les plaques.

Lorsqu'il s'agit des plaques, l'élimination de l'hyposulfite de soude présente un intérêt beaucoup moins considérable que lorsqu'il s'agit des papiers.

En effet, il faut surtout éviter la formation d'efflorescences cristallines après dessiccation de la plaque, car on a moins à craindre qu'avec le papier l'altération de l'image.

Nous basant sur les observations que nous avons faites à propos du lavage des papiers, nous avons déterminé le minimum d'eau nécessaire pour obtenir au bout d'un temps relativement court une élimination de l'hyposulfite des plaques suffisante pour la pratique.

Nous avons recherché par des titrages avec la liqueur d'iode, dans quelles conditions se produit l'élimination de l'hyposulfite, lorsqu'on lave les plaques plusieurs fois dans de petites quantités d'eau ($100^{cc.}$ d'eau pour une plaque 13×18 pendant 5^{m} pour chaque lavage).

Voici les résultats obtenus :

Lavages avec 100 cc. d'eau pendant 5 m. chacun	Nombre de cc. de liqueur d'iode 1/200 normale pour 100 cc. eau de lavage	Quantité d'hyposulfite de soude cristallisé dans 100 cc. eau de lavage
1er lavage	268 cc.	0,332
2e lavage	30	0,0372
3e lavage	7	0,00868
4e lavage	2	0,00248
5e lavage	1,25	0,00155
6e lavage	1,1	0,00136
7e lavage	0,6	0,00074
8e lavage	0,6	0,00074

1. Nous avons essayé d'éliminer toute trace d'hyposulfite de soude par simple lavage à l'eau courante, dans une cuvette. Nous avons trouvé qu'en lavant les épreuves dans une cuvette 30 × 40 avec un robinet débitant $450^{l.}$ d'eau on obtient encore après $24^{h.}$ de lavage continu (soit après avoir consommé $10^{m^3.}$ d'eau) une très faible réaction par le nitrate d'argent.

Digitized by Google

Afin de voir si les plaques retiennent, comme les papiers, de l'hyposulfite de soude qui ne peut être éliminé que par pressage, nous avons après le dernier lavage détaché la gélatine des plaques et l'avons pressée dans un nouet de toile. Le liquide provenant de ce pressage traité par le nitrate d'argent n'a pas donné de réaction sensible. Ce résultat tendrait à prouver que dans les papiers photographiques c'est la pâte de papier ou son couchage qui retient l'hyposulfite de soude et non l'excipient de l'émulsion.

Comparaison des quantités d'hyposulfite non éliminées des plaques en employant divers modes de lavage. — Nous avons comparé les quantités d'hyposulfite de soude non éliminées des plaques en employant trois modes différents.

Dans le 1er, on a placé une plaque 13×18 sur le dos d'une cuvette et on a fait couler directement l'eau sur la couche gélatinée. De cette façon la solution d'hyposulfite s'élimine au fur et à mesure et la plaque ne se trouve pas en contact avec ce liquide.

Dans le 2° mode de lavage la plaque 13×18 a été placée dans la cuvette et traitée pendant le même temps avec la même quantité d'eau que précédemment. La plaque se trouve donc constamment en contact avec les eaux de lavage renfermant l'hyposulfite de soude éliminé.

Dans ces deux cas les plaques n'ont été en contact avec l'eau que pendant 5 minutes et on a consommé pour ce lavage 37 litres d'eau environ.

Dans un 3e mode de traitement on a immergé la plaque (13×18) 5 fois successivement, pendant 5 minutes chaque fois dans 200cc. d'eau. On a donc consommé dans ce cas seulement 1 litre d'eau.

Après chacun de ces trois modes de lavage, les plaques ont été mises en contact pendant 1/2 heure avec 200cc. d'eau et 100cc. ont été prélevés et titrés par une solution d'iode au 1/200e.

Voici les résultats trouvés :

	Nombre de cc. de liqueur d'iode au 1/200e pour 200 cc. de liqueur	Quantité d'hyposulfite de soude cristallisé correspondant à l'iode
Lavage sur le dos d'une cuvette avec 37 litres d'eau. (Durée 5 minutes.)...	2cc.,2	0,00272
Lavage dans une cuvette avec 37 litres d'eau. (Durée 5 minutes.).....	4cc.,4	0,00544
Lavage par diffusion (5 lavages) avec 1 litre d'eau. (Durée 25 minutes.)...	4cc.,4	0,005

Conclusions. — Il résulte des essais précédents.

1° Que le lavage des plaques sous un courant d'eau consomme inutilement une quantité d'eau d'autant plus grande qu'on soustrait moins complètement la plaque au contact de l'eau ayant dissous l'hyposulfite de soude.

2° Que le procédé qui paraît le plus efficace tout en consommant le moins d'eau consiste à immerger la plaque cinq fois successivement dans 200cc. d'eau pure pour chaque plaque 13×18.

Dans une prochaine étude, nous nous proposons de rechercher l'efficacité de l'emploi des divers oxydants préconisés ou non, jusqu'ici, pour détruire l'hyposulfite de soude, et de montrer les conditions que doivent réaliser ces composés pour pouvoir être utilisés pratiquement.

Lyon, Mai 1902.

BIBLIOGRAPHIE

CHIMIE ET PHYSIQUE THÉORIQUES

Le Calcaire. Sa détermination et son rôle dans les terres arables; A. Bernard, directeur du Laboratoire départemental de Saône-et-Loire. 2e édition, revue et augmentée, d'après les notes de l'auteur, par L. Mathieu, directeur de la Station Œnologique de Bourgogne, à Beaune (Côte-d'Or). In-16, VI-328 p. avec fig. et portrait. Mâcon, imp. Protat frères; Chaumont (Haute-Marne), Mme Adrien Bernard; les principaux lib. 3 fr. 50. (1902.)

Les Sels cacodyliques (thèse); René Choutet, docteur en médecine. In-8, 162 p. Buzançais (Indre), imp. Deverdun; Paris, lib. Rousset. (1902.)

Encyclopédie chimique, publiée sous la direction de M. Fremy, membre de l'Institut. T. III: Métaux. 14e cahier: Cuivre et Mercure; par MM. Rousseau et Joannis.

Digitized by Google

In-8, 316 p. avec fig. Paris, imp. Bourloton ; lib. Ve Dunod. 15 fr. (1885.)

Cours élémentaire de Chimie (notation atomique), rédigé conformément aux programmes de l'enseignement secondaire classique (lettres-philosophie, lettres-mathématiques) ; M. l'abbé A. MAILLARD, professeur au petit séminaire Sainte-Croix d'Orléans. In-18 jésus, 324 p. avec fig. Paris, imp. Devalois ; lib. Poussielgue. (1902.)

Alliance des maisons d'éducation chrétienne.

CHIMIE ET PHYSIQUE INDUSTRIELLES

Essai sur la viande et les conserves de viande (thèse) ; Maurice-Albert-Joseph HAMARD, docteur en médecine. In-8, 144 p. Buzançais (Indre), imp. Deverdun ; Paris, lib. Vigot frères. (1902.)

Cours de mécanique à l'usage des candidats à l'Ecole centrale (programme du 19 août 1901) ; X. ANTOMARI, docteur ès sciences, professeur au lycée Carnot, et E. HUMBERT, professeur au lycée Louis-le-Grand. In-8, 270 p. avec fig. et 1 planche. Bar-le-Duc, imp. Comte-Jacquet ; Paris, lib. Nony et Cie. (1902.)

La Nutrition végétale et les Engrais chimiques en horticulture, conférence par James de COQUET, chimiste-agronome. In-8, 16 p. Bordeaux, imp. Gounouilhou. (1902.)

La conférence de Bruxelles et le régime des sucres. Rapport lu à la Chambre de commerce d'Abbeville (séance du 3 mars 1902) par M. G. Garry, vice-président. In-8, 4 p. Abbeville, imp. Paillart. (1902.)

Analyse élémentaire des substances végétales ; ALQUIER (I.). Ingénieur-agronome, Chimiste-expert près les Tribunaux de la Seine, Chimiste au Laboratoire de recherches de la Compagnie générale des Voitures à Paris. Petit in-8 avec 12 figures. (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire.*) lib. Gauthier-Villars. Paris (S-M).

L'utilité de l'analyse élémentaire des substances végétales n'est plus à démontrer. Voici plus d'un demi-siècle que LIEBIG a signalé tout le parti que la pratique agricole devait en retirer. La teneur des végétaux en métalloïdes et métaux peut seule, en effet, renseigner l'agriculteur sur les exigences des espèces qu'il cultive, et servir de base rationnelle à l'apport des divers engrais.

L'importance capitale de ces recherches exige donc que les laboratoires agricoles soient bien au courant de l'analyse élémentaire des végétaux. Les procédés de dosage des corps simples constituant les matières organiques sont détaillées dans presque tous les Ouvrages de Chimie ; l'auteur n'a pas cru cependant inutile, en reprenant la description des diverses méthodes générales, de mettre en lumière les particularités spéciales à l'analyse des substances végétales, et d'énoncer les quelques modifications nouvelles que l'on doit apporter à la pratique courante des dosages. Depuis que les premières analyses ont été faites, les procédés se sont perfectionnés ; il ne faut pas l'oublier, puisque l'on doit toujours chercher à obtenir la plus grande exactitude possible.

Dans une première partie, M. ALQUIER insiste sur les soins que l'on doit apporter à la prise d'échantillon des substances végétales et à leur préparation au laboratoire en vue de l'analyse. Dans la seconde partie, on trouve tout d'abord, indiqués et discutés, les principaux procédés de dessiccation des substances végétales, avec tous les détails que réclament les difficultés et l'importance de cette opération. Après avoir ensuite passé rapidement sur l'analyse élémentaire de la partie organique des végétaux, l'auteur s'étend longuement sur le procédé de dosage des éléments qui composent leurs cendres. Il insiste sur cette opération de l'incinération, car elle occasionne souvent la perte totale ou partielle de certains éléments qui devraient se trouver dans le résidu final. Dans cette dernière partie, M. ALQUIER indique les procédés de dosage non seulement des composés fondamentaux qui dominent dans tous les végétaux, comme le phosphore, le chlore, le potassium, le sodium, etc., mais des composés rares et peu abondants que l'on rencontre seulement dans certaines plantes, comme l'iode, le fluor, le bore, le cuivre, etc.

La table de WOLF qui est jointe au Volume complète autant que possible cet Aide-Mémoire en résumant les données que l'analyse élémentaire des végétaux met à la disposition de l'agriculteur. — *x*.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT
IMPRIMERIES CERF.

Digitized by Google

L'ÉTAT ACTUEL DE NOS CONNAISSANCES

SUR

Les Phosphates basiques et leurs Falsifications

PAR RENÉ DUBOIS

Chef de Laboratoire des Usines de la Providence, à Charleroi.

Les scories de déphosphoration ou phosphates basiques, ont fait l'objet d'une foule d'études, tant au point de vue de leur composition que de leur valeur fertilisante.

Les premiers essais faits par les agronomes les plus éminents parmi lesquels nous citerons : MM. L. GRANDEAU, en France; DAFERT, MEISSL et REITMAIR, en Autriche; P. WAGNER, MAERCHER, en Allemagne; PETERMANN, GRAFTIAU et G. SMETS, en Belgique, furent bientôt renouvelés par tous les directeurs des stations agronomiques, professeurs d'agriculture, cultivateurs, etc., qui avaient voulu se rendre compte, par eux-mêmes, de l'efficacité de cet engrais.

Ces essais portèrent sur tous les terrains et démontrèrent les bons effets produits, aussi bien dans les sols siliceux, argileux, ferrugineux, que dans les sols tourbeux, voire même dans les terrains calcaires malgré les objections du début. Il fut en outre démontré par des essais de culture les plus sérieux, la supériorité des scories sur les superphosphates dans presque tous les cas.

Les innombrables expériences faites sur les plantes les plus diverses furent également des plus concluantes en faveur des scories. Cet engrais par excellence des prairies et de la grande culture : céréales, betteraves, plantes textiles, etc., est à l'heure actuelle tout aussi recherché en horticulture que dans les cultures arbustives et potagères, et partout l'on constate ses précieuses propriétés fertilisantes.

Cette vogue toujours croissante et l'énorme consommation (environ 2.000.000 de tonnes) qu'en fait actuellement l'agriculture, suffisent amplement pour démontrer la haute valeur agricole que l'on accorde aux scories phosphatées.

Il ne pouvait d'ailleurs en être autrement, si l'on examine leur composition non seulement riche en acide phosphorique (qui manque dans tous les sols en général), mais aussi les éléments accessoires qu'elles renferment, chaux, magnésie, fer, manganèse, qui entrent dans la constitution des plantes, quelle que soit l'espèce envisagée, et qui contribuent jusqu'à un certain point à augmenter les récoltes tout en améliorant la qualité.

Malgré cela on a vu s'élever des divergences d'opinions dont certaines, émises parfois indirectement par des personnes intéressées, n'avaient qu'un but : discréditer les scories et jeter le trouble dans l'esprit des acheteurs pour en tirer profit. Nous ne rappellerons pas ici les discussions diverses qui furent soulevées sur ce sujet, tous les agriculteurs, ayant fait usage des scories, étant unanimes à reconnaître qu'elles constituent la fumure phosphatée par excellence et la plus économique.

De même on a beaucoup parlé des fraudes suscitées par l'extension de ce produit. On ne saurait, en effet, trop insister sur ce point, afin de mettre les cultivateurs à l'abri des falsifications, mais il est aussi nécessaire de détruire toute confusion qui semble encore exister, tout au moins en ce qui concerne l'emploi des *craies phosphatées dans les hauts fourneaux*.

On se souvient de la polémique engagée dans les journaux agricoles à ce sujet, et qui ne fut considérée comme terminée qu'après l'intéressante étude publiée par M. GRAFTIAU dans le *Bulletin de l'Association belge des Chimistes*[1].

Cet article remettait les choses au point et démontrait que la craie phosphatée employée dans les hauts fourneaux pour phosphorer la fonte THOMAS, se comportait tout comme un minerai phosphoreux quelconque.

L'on s'étonne après cela que l'auteur d'une publication assez récente écrive encore que des craies phosphatées de faible valeur sont employées dans les convertisseurs des aciéries et donnent ainsi des scories frelatées qui ne sont pas toujours décelées par l'analyse ordinaire.

Un autre écrivain agricole se faisant l'écho de l'erreur signalée plus haut, conseille encore de faire des essais de culture à l'appui de l'étude de M. GRAFTIAU.

Disons de suite que ces essais ont été faits, non pas d'une façon spéciale, parce qu'il n'y avait pas lieu, mais par suite de cette circonstance, que certaines usines emploient couramment et parfois exclusivement ces craies pour l'obtention des fontes phosphoreuses désirées. Aucune plainte sur les scories ne s'est élevée, et il ne pouvait en être autrement puisqu'il n'y a que la matière première qui change sans influencer en rien ni le procédé, ni la fabrication de ces scories.

1. Février 1900, n° 2.

Digitized by Google

Afin de différencier l'usage de ces craies dans les *hauts fourneaux*, et le prétendu emploi dans le *convertisseur*, nous croyons bon de communiquer nos essais de fabrication, faits au commencement de l'emploi de ces craies dans l'industrie sidérurgique [1]. Nous y joindrons les faits constatés depuis, et qui nous permettent de confirmer entièrement les résultats communiqués par MM. F. et J. GRAFTIAU.

Nous relaterons ensuite les tentatives faites au cubilot pour fonte THOMAS, au four MARTIN, au convertisseur même, avec l'espoir de fabriquer une scorie identique aux premières, c'est-à-dire assimilable; et passerons après cela aux fabrications et ventes frauduleuses.

I.

La fabrication des fontes par le traitement des minerais du Grand-Duché de Luxembourg ne renfermant pas la quantité de phosphore nécessaire à la bonne marche par le procédé Thomas GILCHRIST, (Tableau n° 1), on y a suppléé par des matières premières plus riches en cet élément. Ces matières utilisées en Belgique sont essentiellement : les *scories de puddlage* et les *minerais de Campine* concurremment avec la *craie grise phosphatée* provenant de Cuesmes-lez-Mons et dont voici quelques analyses à titre de renseignements. (Tableau n° 2).

TABLEAU I. — *Minettes du Grand-Duché de Luxembourg.*

ÉLÉMENTS DOSÉS	Esch rouge	Esch rognons	La Madelaine	Belvaux	Obercorn	Rumelange	Ottange	La Chiers	Reuten	Kayl
Perte au feu	17,10	26,00	15,80	15,75	15,60	20,90	20,10	18,80	15,10	23,10
SiO^2	8,35	5,75	14,10	15,15	14,40	10,22	8,30	16,20	14,58	8,05
Fe^2O^3	56,88	34,60	54,60	53,40	53,65	43,85	47,20	47,10	51,90	39,75
Al^2O^3	5,50	4,16	5,50	5,85	6,25	5,75	6,05	4,93	6,50	6,40
CaO	10,25	28,00	7,80	7,20	8,00	16,40	16,10	10,90	9,10	19,70
MgO	0,65	0,95	0,80	1,00	0,70	1,30	0,95	0,93	1,20	1,40
Mn^3O^4	n. dosé	—	—	—	—	—	—	—	—	—
P^2O^5	**1,50**	**1,25**	**1,70**	**1,90**	**1,55**	**1,50**	**1,35**	**1,58**	**1,70**	**1,63**
S	0,04	0,04	0,08	0,04	0,03	0,10	0,04	0,05	0,05	0,04
Total	100,27	100,75	100,38	100,29	100,18	100,02	100,09	100,49	100,13	100,07
Fe	39,82	24,22	38,22	37,38	37,55	30,70	33,05	33,00	36,35	27,80
P	0,65	0,54	0,74	0,83	0,67	0,65	0,60	0,685	0,74	0,712

TABLEAU II. — *Minerais phosphoreux.*

Minerais de Campine					Scories de puddlage			Craie grise phosphatée de Mons.	
Éléments dosés	Hérenthals	Nylen	Thielen	Norderwyck					
Perte au feu.	23,64	22,04	24,37	18,23	SiO^2	11,92	16,54	SiO^2 + sable.	2,70
SiO^2	10,58	16,08	13,79	11,60	Fe^2O^3	8,43	23,15	$Fe^2O^3 + Al^2O^3$.	1,56
Fe^2O^3	57,07	53,67	48,30	61,36	FeO	58,02	48,92	CaO	49,42
P^2O^5	**8,36**	**8,08**	**13,50**	**8,81**	Al^2O^3	2,94	1,25	MgO	abs.
					Mn^3O^4	1,60	—	K^2O et Na^2O	n. dosés
Total	99,65	99,87	99,96	100,00	CaO	abs.	0,50	CO^2	25,10
					MgO	—	—	SO^3	n. dosé
					S	0,38	0,30	Fl et Cl	traces
					P^2O^5	**13,56**	**9,08**	Mat. organ. et eau hygroscopique	7,46
Fe	39,93	37,57	33,81	42,95	Total	99,85	99,74	P^2O^5	**12,26**
P	3,66	3,53	5,85	3,84				Total	98,44
					Fe combiné.	51,03	53,36		
					P	5,91	3,96	$(PO^4)^2Ca^3$	26,60
								CO^3Ca	57,05
								P	5,32

1. Procédé de phosphoration de la fonte, au moyen des craies phosphatées, de M. MASSON-POLET, ingénieur à Hannut. — Brevet de 1895.

Digitized by Google

Si nous comparons les principaux éléments de ce tableau nous remarquons les fortes teneurs en fer dans les scories de puddlage et dans les minerais de Campine, ce dont on tient beaucoup compte lorsqu'on veut obtenir un grand rendement. Mais d'autre part, la faible teneur en silice contenue dans les craies et la chaux qu'elles renferment (venant remplacer la castine comme fondant) sont deux facteurs importants, et qui sont à considérer au point de vue économique.

De plus, la rareté des scories de puddlage, par suite de la diminution de la fabrication du fer puddlé, en a élevé le prix; les difficultés d'exploitation, surtout en hiver, du minerai de Campine, ont beaucoup contribué aussi à l'emploi de ces craies.

La fonte Thomas que l'on cherche à obtenir a la composition moyenne suivante :

C	3,25 %
Si	0,75
Mn	1,70
S	0,06
P	2,50 [1]

Malgré cette teneur élevée en phosphore, nous ne retrouvons dans une moyenne de 20 analyses de laitiers que :

P	0,12 %
P^2O^5	0,27

et dont l'analyse complète est consignée au tableau n° 3.

TABLEAU III.

Analyses de différents laitiers.

	LAITIER DE HAUT FOURNEAU Fabrication de fonte Thomas	LAITIER DE CUBILOT Fabrication de fonte Thomas (Traitement en seconde fusion des fontes obtenues au haut fourneau.)	LAITIER DE CUBILOT Fabrication de fonte Thomas Essai de M. Masson-Polet avec craie phosphatée de la Somme.
SiO^2	30,40 %	35,00 %	41,77 %
FeO	1,80	2,00	4,74
Al^2O^3	16,73	13,13	14,74
CaO	42,40	38,30	31,16
MgO	4,18	1,01	non dosée
MnO	2,97	8,62	1,57
S	1,06	1,12	non dosé
P^2O^5	0,27	0,64	4,82
Total	99,81	99,82	98,80
Fe	1,40	1,56	
P	0,12	0,28	
Mn	2,30	6,68	

La déphosphoration de la fonte au convertisseur Thomas, nous donne deux produits : d'une part l'acier ayant de 0,020 à 0,100 maximum de P., et d'autre part les scories Thomas dont on trouve les différentes compositions au tableau n° 4.

La richesse de ces scories en P^2O^5 total varie généralement de 18 à 22 % dont les 80 à 90 % du total sont solubles dans le citrate de Wagner.

Toutefois cette solubilité descend parfois à 70 % et c'est le cas lorsqu'on traite au convertisseur des fontes ayant subi la seconde fusion au cubilot.

Nous croyons pouvoir attribuer cette différence au fait que cette opération enlève la

1. Cette haute teneur n'est pas absolument nécessaire (bien des usines travaillant des fontes avec 1,80 à 2,00 de P.) mais elle permet d'obtenir une scorie très riche en P^2O^5 et de refondre directement au convertisseur les déchets de laminoirs, bouts de poutrelle, etc. Cette addition se faisant après la période de déphosphoration, permet en outre de régler la fusibilité du bain, quand celui-ci est à une trop haute température pour la coulée.

Digitized by Google

plus grande partie du Si que la fonte renfermait et diminue dans les mêmes proportions SiO^2 dans la scorie. Or, il est démontré qu'il suffit d'augmenter cette teneur en SiO^2 dans de certaines limites pour rendre la scorie plus sensible au réactif de WAGNER et de là, augmenter la solubilité. En effet, alors que l'on croyait que la solubilité dans le citrate et l'action de la scorie marchaient de pair, on a préconisé la fusion de la scorie THOMAS avec du sable de quartz pour augmenter la teneur en silico-phosphate et par là, la solubilité dans le citrate. La composition variait comme le montrent les analyses ci-dessous.

TABLEAU IV.

Scories de déphosphoration THOMAS de Marchienne-au-Pont (Belgique).

Eléments dosés	SCORIES PULVÉRISÉES				Scorie prise au convertisseur avant l'addition de sable	La même après addition de sable
SiO^2	6,10	6,50	8,60	11,10	6,40	9,40
P^2O^5	**20,21**	**23,35**	**19,83**	**20,21**	**22,27**	**21,49**
CaO	42,10	40,50	43,90	43,20	42,40	40,20
MgO	3,84	3,30	3,89	3,23	2,95	2,88
FeO	11,26	11,25	10,28	9,77	12,48	12,57
Al^2O^3	10,78	6,40	8,54	8,45	9,06	9,74
MnO	5,44	8,31	2,60	3,35	4,79	3,53
S	0,13	0,25	0,33	0,27	0,17	0,11
Humidité	—	—	1,67	—	—	—
Totaux	99,86	99,86	99,64	99,58	100,02	99,92
Fe	8,76	8,75	8,00	7,60	9,71	9,78
Mn	4,22	6,44	2,01	2,59	2,94	2,74
P	8,82	10,18	8,64	8,81	9,93	9,37
P^2O^5 total	20,21	23,35	19,83	20,21	22,77	21,49
P^2O^5 soluble	16,28	18,62	16,70	18,04	19,19	19,98
% du total	80,55	79,74	84,21	89,25	84,16	92,93
Degré de finesse	78,90	80,20	77,00	79,70	—	—

Paillettes cristallisées trouvées dans les scories.

SiO^2	2,60
FeO	9,10
Al^2O^3	19,60
CaO	28,80
P^2O^5 total	30,50

Comme il n'y a guère qu'en Allemagne que l'on persiste à acheter les scories à leur degré de solubilité, et qu'il a été suffisamment démontré qu'il n'existe aucune relation constante entre la solubilité des scories dans le citrate d'ammoniaque acide et la valeur agricole[1], nous n'attacherons pas plus d'importance à cette solubilité de 70 % dont nous avons parlé plus haut. Bien plus, si l'on cherchait à élever cette solubilité par l'addition de sable comme on l'a fait jadis pour vendre la scorie à ce titre, cela constituerait une falsification.

Au point de vue de la fabrication par l'emploi de cette craie, on a émis plusieurs hypothèses que nous avons tenu à contrôler.

La première est qu'une partie de l'acide phosphorique, se volatilisant, était entraînée par les gaz à l'état d'hydrogène phosphoré. Des prises d'essai[2] furent faites au gueulard

1. Voyez à ce sujet les travaux de MM. L. GRANDEAU, MEISSL et REITMAIR.— MM. A PETERMANN et J. GRAFTIAU (*Bulletin de la Station agronomique de l'Etat*, à Gembloux, n° 64, Janvier 1898.

2. Nous avions installé un système d'aspiration en faisant passer le gaz, d'abord à travers de l'amiante et de la laine de verre pour retenir les poussières, ensuite en le faisant barboter dans de l'acide azotique fumant en vue d'oxyder l'hydrogène phosphoré.

Digitized by Google

du haut fourneau et l'analyse de ces gaz ne décela que de minimes quantités (environ 0gr.,200 d'acide phosphorique sur 1000 litres de gaz).

Une autre objection présentée par un ancien chef de fourneau, était que la craie phosphatée n'était pas toujours complètement réduite, étant très difficilement fusible, elle s'amassait au fond du fourneau et faisait remonter le fond du creuset.

La mise hors feu d'un haut fourneau fit découvrir dans le fond de celui-ci une matière assez dure formant le banc supérieur du fond du creuset. Cette matière d'une couleur gris violacé ressemblait assez bien aux parties les plus phosphoreuses du minerai de Campine et, comme il nous le faisait remarquer, semblait venir confirmer cette supposition.

Nous avons voulu contrôler si cette hypothèse était fondée en analysant cette substance dont voici la composition :

SiO^2	39,22
Fe^2O^3	5,37
Al^2O^3	19,13
P^2O^5	traces
MnO	0,94
ZnO	32,00
CaO	1,50
MgO	traces
S + alcalis	n. dosés
	98,16

La couleur n'était donc pas due au P qui n'existe qu'à l'état de traces, mais plutôt au Zn provenant du délavage des cadmies au moment de la mise hors feu.

Pas plus que cette matière, le fond du creuset proprement dit, composé principalement de fonte très graphiteuse, ne contenait de phosphore en quantité anormale.

Ces essais s'ajoutant aux précédents viennent bien prouver que la craie phosphatée se comporte au haut fourneau tout comme si l'on employait pour enrichir la fonte en P, soit des scories de puddlage, soit des minerais phosphoreux quelconques.

Encouragé par les bons résultats obtenus au haut fourneau, M. Masson-Polet fit des essais en 1896 en remplaçant dans un cubilot la castine par la craie phosphatée de la Somme.

Le but était d'obtenir des laitiers phosphatés qui auraient été essayés comme engrais. (Voyez tableau n° 3.)

D'après la quantité de craie phosphatée introduite au cubilot et le poids de scories obtenu, il y eut une perte de 60 °/₀ de craie par suite de la ventilation. Cette perte de 60 °/₀ et le peu d'acide phosphorique (4,82) restant, devaient faire renoncer à la continuation des essais.

Cet acide phosphorique n'était d'ailleurs pas soluble.

Poursuivant la même idée et afin d'éviter à la craie son effritement et sa ventilation avec les poussières, M. A. Loescher, industriel à Marcinelle-lez-Charleroi, revendiqua l'idée de briqueter la craie phosphatée tout comme l'avait fait M. le professeur Cramer, de Berlin, pour les minerais pulvérulents et les résidus de pyrites [1].

M. Loescher obtint un brevet en novembre 1901 et depuis lors poursuit ses essais avec grande activité.

Nous voulons bien croire que la craie sous forme de briquettes, peut être introduite malgré la soufflerie dans le convertisseur Thomas ou le cubilot sans avoir à craindre sa perte, mais l'acide phosphorique se trouvant dans la scorie ainsi produite, est-il bien sous la forme tétracalcique associé à des silico-phosphates de calcium, magnésium, manganèse et fer, comme on l'admet pour les scories ordinaires? Dans le convertisseur, nous avons une action oxydante au lieu qu'elle devrait être réductrice. La craie est-elle même bien fondue, et forme-t-elle une masse scorifiée bien homogène?

A priori on peut répondre non, et que pour avoir une scorie phosphatée assimilable il faut nécessairement passer par la phosphoration de la fonte au haut fourneau et la déphosphoration de celle-ci au convertisseur ou sinon nous arrivons à la *falsification* dont nous avons parlé au commencement de cet article, et qui n'est très probablement qu'une confusion dans le mode actuel d'emploi.

Pour effectuer son opération au convertisseur, M. Loescher introduit d'abord dans celui-ci et avant la fonte liquide, une certaine quantité de chaux vive (8 °/₀ environ du total nécessaire), puis la craie phosphatée au moment du sursoufflage en proportion convenable

1. *D. R. P.* du 13/5 1899.

Digitized by Google

suivant la quantité de chaux libre qu'elle renfermait, pour saturer l'acide phosphorique provenant de l'oxydation du phosphore.

En effet, M. Loescher est bien arrivé par ce moyen à obtenir des scories dont la richesse en acide phosphorique total atteignait 30 %, mais il a dû reconnaître que cet acide phosphorique n'était pas soluble dans la solution d'acide citrique qui est toujours la caractéristique des scories réelles et de bonne qualité. De plus le phosphate n'étant pas complètement fondu, il vaudrait tout autant, au lieu de l'introduire dans le convertisseur, le verser, préalablement calciné, lorsqu'on coule la scorie en fusion, fraude déjà signalée d'ailleurs. Pour ces raisons, on ne put jamais tirer profit de ce procédé ; les métallurgistes ayant trop d'intérêt à maintenir le bon renom de ce sous-produit, ne se souciant guère de le déprécier par des moyens frauduleux qu'il serait facile de découvrir et de réprimer.

Mais M. Loescher ne se borne pas là, il espère arriver à enrichir également les scories Martin en amenant d'une façon quelconque l'acide phosphorique à un état de combinaison assimilable, car il n'est pas absolument nécessaire, lui semble-t-il, qu'il soit à l'état tétracalcique pour qu'il soit soluble, puisque les phosphates mono et bicalcique le sont complètement.

Reste à savoir s'il parviendra par ce procédé sans nuire à la qualité de l'acier, dont la fabrication est déjà si délicate, à augmenter la teneur en acide phosphorique assimilable de ces scories qu'on sait moins riches que les scories Thomas.

Comme dans ses essais au convertisseur, M. Loescher ajoute sur la sole du four Martin basique, avant le chargement des produits métalliques, une certaine quantité de calcaire ou de chaux vive calculée d'après la quantité de Si et de P de la charge, pour opérer les premières réactions.

Pour ne pas influencer ces réactions, et empêcher la réintroduction du P dans le métal en fusion, la craie phosphatée est ajoutée, aussitôt la décarburation du bain métallique terminée.

Notons que d'un bout à l'autre de l'opération on opère dans un milieu oxydant et que précisément vers la fin, on élève la température en rendant la flamme très oxydante. Ne préjugeons en rien cependant, les essais actuels ne sont pas suffisants pour parler avec certitude de ce procédé et nous y reviendrons s'il y a lieu.

Nous avons réuni dans les deux tableaux suivants la composition moyenne de ces scories Martin fabriquées par les procédés ordinaires avec la quantité produite dans chaque phase de l'opération.

TABLEAU V.

Scories Martin-Siemens de Hautmont (Nord).

Coulées	POIDS					ANALYSES					
Nos	1ers bacs	2es bacs	3es bacs	4es bacs	Totaux.	Eléments dosés.	1ers bacs	2es bacs	3es bacs	4es bacs.	Moyenne proportionnelle.
							riches			pauvres	
218	650	600	600	400	2.250						
219	600	600	500	350	1.750	SiO^2....	11,90	11,70	9,80	24,10	13,67
220	550	600	500	410	2.060	Fe^2O^3...	3,47	4,84	6,44	1,57	4,22
221	650	500	550	400	2.100	FeO....	9,36	10,40	13,19	10,50	10,83
222	550	600	550	410	2.110	Al^2O^3...	traces	traces	traces	traces	traces
223	550	600	550	380	2.080	P^2O^5....	**15,80**	**16,06**	**12,28**	**7,55**	**13,39**
224	600	600	550	440	2.190	MnO...	6,58	6,80	6,01	9,01	6,97
225	600	500	450	350	1.900	CaO....	45,80	43,30	46,40	37,10	43,59
226	600	500	500	400	2.000	MgO...	6,24	6,24	5,02	9,65	6,59
227	470	410	390	400	1.670	S.....	n. d.	n. d.	n. d.	n. d.	n. dos.
Totaux..	5.820	5.510	5.140	3.940	20.410	Totaux..	99,15	99,34	99,14	99,48	99,26
	Riches 16.470 kg.			Pauvres 3.940 kg		Fe.....	9,71	10,67	14,77	9,27	11,37
						Mn.....	5,09	5,27	4,66	7,76	5,40
						P.....	6,89	7,00	5,36	3,39	5,85
	Total général 20.410 kg.					P^2O^5 sol.	12,61	13,01	5,12	—	—
						% total..	79,84	81,31	41,60	—	—

Digitized by Google

TABLEAU VI.

Scories MARTIN-SIEMENS, de Hautmont (Nord).

Coulées	POIDS					ANALYSES					
Nos	1ers bacs	2es bacs	3es bacs	4es bacs	Totaux.	Eléments dosés.	1ers bacs	2es bacs	3es bacs	4es bacs.	Moyenne proportionnelle.
							riches			pauvres	
453	600	540	300	590	1.930						
454	560	520	320	300	1.700	SiO^2....		8,08		20,96	10,89
455	680	620	300	560	2.160	Fe^2O^3..		1,17		1,07	1,14
456	570	600	—	550	1.720	FeO....		11,28		11,46	11,32
457	550	570	230	270	1.620	Al^2O^3...		0,51		0,61	0,55
458	540	600	320	340	1.800	P^2O^5....		**15,99**		**9,59**	**14,61**
459	550	560	320	320	1.790	MnO...		5,95		11,15	7,05
460	520	560	200	260	1.540	CaO....		46,40		38,40	44,66
461	520	570	350	360	1.800	MgO...		10,30		6,41	9,45
462	600	580	310	340	1.830	S.....		—		—	—
Totaux..	5.690	5.720	2.650	3.890	17.950	Totaux.		99,68		99,65	99,67
	Riches 14.060 kg.			Pauvres 3.890 kg.		Fe.....		9,59		9,66	9,63
						Mn.....		4,61		8,64	5,46
						P.....		6,97		4,18	6,38
						P^2O^5 sol.		12,60		8,44	11,69
	Total général. 17.950 kg.					% total.		78,75		87,92	80,67
						Degré de finesse.		77,93		79,21	78,80

Dans le 6e tableau, on a classé ensemble les scories riches en éliminant les 4es bacs dont la teneur en acide phosphorique est toujours inférieure à 10 %. On voit quel avantage il y aurait à enrichir ces scories dont la valeur fertilisante, comme vient encore de le démontrer M. PETERMANN [1] est égale, toute proportion gardée en acide phosphorique, à celle des scories THOMAS.

II.

Jusqu'à présent, en effet, la faible teneur en acide phosphorique de ces scories vendues à l'unité ne permettait guère de les employer que sur place et lorsqu'on a un atelier de pulvérisation à proximité pour éviter les frais de transport. Faute de cela bien des usines ne pouvant en tirer profit, les mettent au remblai avec celles moins phosphoreuses encore.

Certains commerçants peu scrupuleux trouvent cependant le moyen de les substituer aux scories THOMAS. C'est ainsi qu'un cultivateur achetait encore dernièrement à un Syndicat, un engrais composé soi-disant de :

60 % de scories de *16 à 18 % d'acide phosphorique*
40 % de kaïnite

et qui ne renfermait que 5,75 % d'acide phosphorique, soit pour la scorie pure *9,56 au lieu de 16 à 18*. Ces scories étaient évidemment des scories MARTIN comme le démontra d'ailleurs l'analyse complète.

Il n'y a naturellement que les cultivateurs qui ne font pas analyser leurs produits et ne s'entourent pas des garanties nécessaires, qui sont victimes de pareilles escroqueries.

Cette dernière fraude n'est pas la seule qui existe. M. L. GRANDEAU a déjà signalé [2] la vente sous le nom de phosphate scorifié, d'un produit qui n'était autre chose que du phosphate minéral finement moulu et sali avec une quantité de charbon suffisante pour lui

1. *Bulletin de l'Institut chim. et bact. de l'Etat* à Gembloux, Mars 1902, no 72 ; et *Bl. Assoc. belge Chim.*, Janvier, 1902, no 1.
2. *J. Agric. pratique*, Juillet 1901.

Digitized by Google

donner la couleur des scories. Afin de tromper l'acheteur, on avait introduit 6 % environ de chaux vive en donnant à l'engrais une analogie avec les scories qui renferment toujours une certaine quantité de chaux vive (8 à 12 %); mais la présence du carbonate de chaux et le peu de solubilité de l'acide phosphorique dans une solution à 1 % d'acide citrique firent découvrir la falsification.

Ce phosphate n'était peut-être pas *scorifié*, néanmoins nous savons qu'il s'est formé depuis peu de temps une association ayant pour but de scorifier en grand le phosphate pauvre (8 à 12 % d'acide phosphorique) et de le vendre comme scorie THOMAS sans s'occuper de ses propriétés fertilisantes.

Cette fabrication se fait par fusion avec du coke dans un véritable cubilot. Les matières qui entrent dans cette fusion (et dont les proportions nous ont été communiquées très approximativement) sont : la craie phosphatée, des pierres calcaires très siliceuses, déchets de briques réfractaires et autres matières siliceuses pour augmenter la fusibilité du mélange et afin d'y retrouver son compte; enfin une certaine quantité de scories basiques pour laisser un peu des caractères de ces dernières. La scorie ainsi obtenue a, en tous points, les mêmes caractères physiques que les scories de déphosphoration, mais la composition chimique est toute différente. La solubilité notamment n'est que celle donnée par la faible proportion de scorie ajoutée.

Nous signalons le fait aux intéressés qui trouveront comme nous, qu'il ne faut pas perdre de vue cette nouvelle falsification.

Le consommateur de son côté, fera bien, lorsqu'il ne sera pas absolument sûr de l'origine des scories qui lui sont offertes, d'exiger plus que jamais toutes les garanties nécessaires : éviter tout terme vague, « scorie de déphosphoration » étant le meilleur nom qu'on puisse donner à ce produit; plombage des sacs avec l'estampille d'une grande usine productrice; garantie du titre en acide phosphorique total et, s'il a des doutes, vérification de l'acide phosphorique soluble dans le citrate et au besoin par une analyse plus complète qui décélera la fraude.

Charleroi, Mai 1902.

LA SPECTRO-SENSITOMÉTRIE DES PRÉPARATIONS PHOTOGRAPHIQUES

PAR M. L.-P. CLERC

Préparateur à la Faculté des Sciences de Paris.

Malgré de nombreuses tentatives nous ne possédons pas encore de procédé irréprochable pour la détermination de la sensibilité des plaques photographiques : on s'est longtemps borné à rechercher quelle était la plus faible lumination (produit de l'éclairement de la préparation par la durée d'admission de la lumière) susceptible de donner après développement une teinte qui se puisse distinguer des régions maintenues à l'obscurité ; encore les sources de lumière utilisées à ces déterminations s'éloignaient-elles tellement, au point de vue de leur composition spectrophotométrique (sulfure de zinc phosphorescent, lampes à la benzine ou à l'acétate d'amyle, bougie...) que les résultats de ces essais se trouvaient fréquemment en opposition avec les résultats de la pratique. Dans ces dernières années, des méthodes plus complètes ont été proposées, notamment par HURTER et DRIEFFIELD [1] et par EDER [2] ; les diverses régions d'une même plaque reçoivent diverses luminations en progression géométrique ; après développement dans des conditions déterminées on mesure les opacités obtenues ; la courbe représentant les opacités en fonction des luminations se confond avec une droite dans sa partie utilisable ; les coefficients de cette droite suffisent à définir de façon très satisfaisante la sensibilité et montrent jusqu'à quel point une plaque donnée est apte à fournir l'usage correct d'une échelle de teintes d'étendue déterminée.

Ces essais, faits exclusivement en lumière blanche, s'ils suffisent à la connaissance des propriétés d'une plaque ordinaire, ne sont plus d'aucune valeur dans le cas des préparations orthochromatiques ou panchromatiques ; si la photographie d'un spectre sur la plaque en essais nous indique quelles sont les radiations actives et celles dont l'action peut être con-

1. HURTER et DRIEFFIELD, Nouvelle méthode sensitométrique, *J. Soc. Ch. Ind.*, 1890, 19, 455-468; 31/5.

2. J.-M. EDER, Sensitométrie des plaques photographiques, *Sitzungsberichte* (Vienne), 1899, 108, Novembre.

Digitized by Google

sidérée comme pratiquement nulle, nous ne pouvons nous faire aucune idée quantitative de la sensibilité de la plaque à ces diverses radiations ; cette question est d'autant plus importante que divers travaux récents[1] ont mis en évidence une assez curieuse anomalie des préparations orthochromatiques : si, par exemple, on a reconnu expérimentalement que des opacités égales étaient obtenues au développement d'une plaque déterminée sur diverses régions de laquelle avaient agi des quantités de lumière *r* de rouge et *b* de bleu, on n'aura plus d'opacités égales si l'on répète l'expérience en doublant, triplant .. ces quantités de lumière, et l'on se trouve ainsi dans l'impossibilité de traduire correctement par des gradations correspondantes de noir deux échelles de teintes exécutées l'une en rouge, l'autre en bleu. Il est donc essentiel de pouvoir déterminer, pour toutes les radiations auxquelles la plaque est sensible, la relation existant entre la lumination et l'opacité résultante. Un procédé fort ingénieux dont le principe a été communiqué au *Congrès des Sociétés Savantes* par M. Ed. Belin permet cette détermination et en fournit les résultats sous une forme particulièrement saisissante.

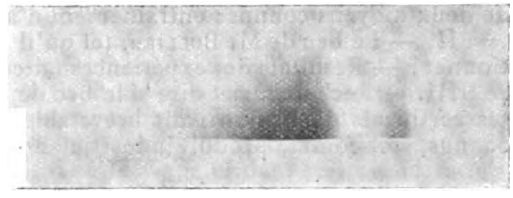


Fig. 1. — Epreuve obtenue avec le spectro-sensitomètre Belin.

Supposons qu'au moyen d'un dispositif approprié, réseau par exemple, on projette sur une plaque photographique le spectre net d'une source de lumière émettant une lumière peu différente de la lumière naturelle ; si nous faisons avancer progressivement sur la fente du spectrographe un écran obturateur, l'un des bords du spectre recevra sur toute sa largeur la lumière pendant toute la durée d'expérience ; l'autre bord cessera d'être éclairé presque dès le début, et tout le spectre est éclairé progressivement dans sa hauteur. Considérons celle des images de la fente donnée par une radiation très active ; cette lumière étant susceptible de produire une image même si elle n'est admise à la plaque qu'en très petite quantité, cette image de la fente se sera inscrite sur presque toute la hauteur du spectre, même dans celle de ses régions où la lumière a été coupée dès le début par l'obturateur ; l'image d'un gris faible à cette extrémité est de plus en plus opaque au fur et à mesure que l'on se rapproche de celle des extrémités où la lumière a pu accéder pendant toute la durée de l'expérience ; si nous considérons maintenant une image de la fente formée par une radiation peu active, seules les régions de cette image qui auront été éclairées pendant la presque totalité de l'expérience se seront enregistrées; l'image est donc réduite à une faible fraction de la hauteur du spectre. Après développement, la plaque nous fournit donc directement une courbe représentative de sa sensibilité, dont les abcisses n'ont plus qu'à être graduées en longueur d'onde ; en outre de la courbe limitant la région noircie et qui correspond à la sensibilité limite, on peut, au moyen d'un microphotomètre, rechercher sur chaque ordonnée le point présentant une opacité déterminée et construire autant de courbes d'égale opacité qu'on le peut désirer. Nous reproduisons ci-contre les essais entrepris sur deux plaques orthochromatiques du commerce; en outre du maximum dans le bleu, qui est à peu près de même valeur sur chacune des deux plaques, on remarque un maximum secondaire dans le jaune ; les valeurs de ces deux maxima sont très différentes, inférieure au bleu pour l'une des plaques, supérieure pour l'autre ; on remarque l'absence de toute action dans le vert ; ceci semble indiquer, croyons-nous, que la durée totale de l'expérience n'a pas été suffisamment prolongée. Si tous les détails d'application de cette méthode ne sont pas encore fixés, l'auteur n'en voulant entreprendre l'étude que d'accord avec une Commission du *Congrès International de Photographie,* il a du moins réalisé le dispositif mécanique d'obturation qui masque et démasque alternativement la fente de telle sorte que l'éclairement dans le spectre varie sur chaque ordonnée suivant une loi déterminée.

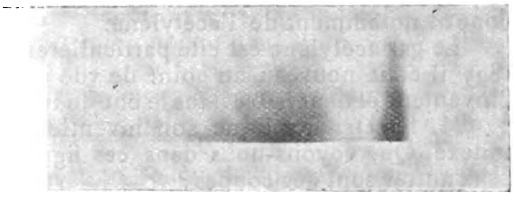


Fig. 2. — Epreuve obtenue avec le spectro-sensitomètre Belin.

Paris, Mai 1902.

1. Chapman Jones, Effet de la longueur d'onde de la lumière agissante sur la gradation de l'image, *The Photographic Journal*, 1900, 24, 279-286 ; Juin.

Digitized by Google

LA QUESTION DES BECS A ACÉTYLÈNE[1]

PAR MM. PERISSÉ, DUMONT ET ROCQUES
Experts des Tribunaux de la Seine.

Pour pouvoir répondre aux deux premières questions qui nous sont posées par le Tribunal, nous sommes amenés à donner notre opinion dans les trois chapitres suivants :

I. — M. BULLIER, dans son brevet principal de 1895, a-t-il bien décrit la combinaison de deux moyens connus : entraînement d'air et conjugaison ?

II. — Le bec de M. BULLIER, tel qu'il est décrit au brevet, est-il susceptible de fonctionner ? — Résultats des expériences faites par les experts.

III. — Rechercher et dire si le bec de gaz à l'acétylène, objet du brevet BULLIER et de ses certificats d'addition était brevetable, soit comme application nouvelle de moyens connus, soit comme produit industriel nouveau : à cet effet, rechercher toutes antériorités.

CHAPITRE I.

M. BULLIER, *dans son brevet principal de 1895, a-t-il bien décrit la combinaison de deux moyens connus : l'entraînement d'air et la conjugaison ?*

Pour répondre à cette question, il est nécessaire de reprendre l'étude du brevet principal de 1895, et pour cela, d'examiner successivement le mémoire descriptif d'une part, le dessin spécimen annexé d'autre part.

En lisant attentivement le texte du mémoire descriptif, on voit que M. BULLIER a entendu porter son invention sur un bec constitué par un ou plusieurs conduits centraux d'arrivée du gaz et de conduits latéraux d'arrivée d'air pour que les seconds fournissent au premier la quantité d'air nécessaire à la combustion complète des gax riches en carbone et notamment de l'acétylène.

Le gaz acétylène est cité particulièrement parmi les gaz riches en carbone parce qu'en 1895 il était nouveau au point de vue économique et industriel et que les recherches de l'inventeur étaient faites dans le but de trouver l'application pratique de ce gaz à l'éclairage.

M. BULLIER explique son invention par les quatre premières figures de son dessin annexé. Que voyons-nous dans ces figures, dont deux sont des vues en élévation, et les deux autres sont des coupes ?

Dans la coupe figure 3,[2] qui est la plus explicative, nous voyons que le bec proprement dit qui est vissé sur la tubulure porte-bec, comprend deux conduits centraux d'arrivée de gaz *a* recevant chacun de l'air par un conduit latéral *b*. Cette figure est bien conforme à la description.

En continuant la lecture du mémoire descriptif, nous remarquons qu'après avoir dit que son système peut s'appliquer à tous genres de becs, quel que soit le mode d'arrivée du gaz, la forme des orifices, etc., etc., M. BULLIER fixe l'idée du lecteur en disant que les figures 1 à 4 représentent un bec MANCHESTER.

Nous savons ce que c'est qu'un bec MANCHESTER ; c'est un bec qui comporte deux conduits de gaz inclinés l'un vers l'autre, c'est-à-dire deux conduits conjugués.

En nous reportant à la figure 3, nous voyons en effet que les deux conduits convergent légèrement l'un vers l'autre. Mais, de plus, le texte du mémoire d'une part, comme la figure 3, d'autre part, indiquent que deux conduits sont percés *obliquement* par rapport à l'axe du bec. La figure 3 indique bien que les conduits d'air débouchent dans les conduits de gaz avant l'orifice supérieur de ceux-ci.

Le texte dit même que « *deux* ou *un plus grand nombre de conduits* d'air débouchent » dans les conduits de gaz, de façon que le courant du gaz entraîne une certaine quantité » d'air, qui, en se mélangeant au gaz, détermine la combustion complète de ce gaz, tout en » augmentant considérablement son pouvoir éclairant ».

Nous voyons donc que l'invention consiste bien à avoir combiné un bec MANCHESTER avec des conduits d'arrivée d'air disposés obliquement et de telle façon que les deux conduits de gaz du MANCHESTER entraînent chacun l'air nécessaire à la combustion complète du gaz, de manière que par les orifices supérieurs de ces conduits, il sorte un mélange de gaz et d'air. De plus, par suite de l'inclinaison des conduits du bec MANCHESTER, les deux mélanges de gaz et d'air se rencontreront à la sortie du bec, et il y aura conjugaison de deux jets gazeux mixtes (gaz et air).

Arrivons à la revendication. M. BULLIER revendique un système de bec pour l'acétylène constitué par la combinaison dans le bec proprement dit, de canaux pour l'arrivée du gaz et de *conduits* pour l'arrivée d'air.

1. Pour la première partie de cet article, voyez *R. G. C.*, 1902, 5, 162.
2. La coupe de ce bec a été donnée antérieurement, voyez *R. G. C.*, 1899, 1, 521.

Digitized by Google

Et M. Bullier répète que le courant de gaz entraîne l'air de façon à obtenir une combustion complète.

Dans cette revendication, il n'est pas question du mélange préalable de l'air avec le gaz avant la sortie de celui-ci ; il n'est pas non plus question de bec Manchester, et cela se comprend, puisque l'application du système de M. Bullier à un bec circulaire, ne comporte ni le mélange de gaz et d'air préalablement à la sortie, ni l'emploi d'un bec Manchester.

Les adversaires de M. Bullier disent que celui-ci a limité à l'*entraînement d'air* la revendication de son brevet, et qu'il n'a fait aucune allusion à la conjugaison des jets gazeux.

En effet, dans la revendication du brevet, le mot *conjugaison* n'est pas prononcé, mais il est juste et exact de faire remarquer que la description et les quatre premières figures du dessin annexé, montrent bien que l'inventeur a entendu appliquer l'entraînement de l'air par le gaz à un bec Manchester qui représente à lui seul la conjugaison, et qu'il pouvait se dispenser, aux termes de la loi française, de le rappeler dans les revendications finales.

Il n'est pas douteux que M. Bullier ait voulu d'abord combiner l'entraînement d'air avec la conjugaison des jets de gaz, et cela ressort parfaitement de ses quatre premières figures et de la majeure partie du texte descriptif.

Des quatre premières figures, il résulte encore clairement que le mélange d'air et de gaz se fait dans les conduits de gaz avant les orifices de sortie. C'est un mélange préalable.

Nous sommes donc d'avis que M. Bullier a suffisamment décrit dans son brevet, la *combinaison* de *l'entraînement d'air* et de la *conjugaison* pour qu'il puisse la revendiquer.

L'entraînement d'air par le gaz pour assurer la combustion complète de celui-ci, est un moyen connu depuis longtemps et appliqué dans les becs et brûleurs à gaz ; une application universellement connue est celle du bec de Bunsen. Le bec de Bunsen a servi de type à une quantité considérable de becs, et l'on dit couramment dans l'industrie : tel bec est un véritable Bunsen ; c'est un Bunsen.

La conjugaison des jets de gaz, ou becs conjugués, est nu moyen connu et appliqué depuis longtemps à l'éclairage du gaz ordinaire. Les becs Manchester et Bray, employés partout, sont des becs conjugués.

L'invention de M. Bullier réside dans l'application de *deux moyens connus*, entraînement d'air et conjugaison. Nous verrons plus loin si cette application est nouvelle quand nous examinerons les antériorités opposées par les adversaires de M. Bullier.

Et nous sommes affirmatifs pour dire que M. Bullier, *dans son brevet principal de 1895, a bien décrit la combinaison de deux moyens connus, l'entraînement d'air et la conjugaison, et de plus, cette conjugaison est celle de deux jets de gaz préalablement mélangés d'air.*

CHAPITRE II.

Le bec de M. Bullier, *tel qu'il est décrit au Brevet, est-il susceptible de fonctionner ? Résultats des expériences faites par les experts.*

Les adversaires de M. Bullier invoquent comme une cause de non validité du brevet Bullier, l'impossibilité de fonctionner, dans laquelle se trouve un bec construit suivant la description donnée par M. Bullier dans son brevet de 1895.

Nous avons donc procédé à des expériences au laboratoire de l'un de nous où nous avions à notre disposition un générateur de gaz acétylène et toute une installation pour essais d'appareils d'éclairage.

Sur notre demande, M. Bullier nous a remis trois becs construits sur la description de son brevet. Ces trois becs diffèrent entre eux par l'inclinaison donnée aux canaux d'arrivée d'air par rapport à l'axe du bec.

MM. C. et D., de leur côté, nous ont donné un bec construit par eux en suivant la description du brevet Bullier.

Les trois modèles qui nous ont été remis par M. Bullier ont été désignés par les lettres a, b et c. Nous avons constaté d'abord que ces trois becs étaient bien construits d'après les indications du brevet principal, sauf toutefois pour deux d'entre eux, l'inclinaison des canaux est différente de celle indiquée par la figure annexée.

Le premier, bec *a*, est construit de manière à avoir des conduits d'air inclinés par rapport à l'axe du bec d'environ 20 degrés. Il correspond à très peu de chose près à la figure 3 du dessin annexé au brevet.

Les becs *b* et *c* sont construits avec une inclinaison des conduits plus grande.

Ces becs ont été placés les uns à côté des autres sur un porte-bec à plusieurs branches.

Une première expérience a été faite avec du gaz d'éclairage ordinaire dont la pression était de 6 centimètres.

Digitized by Google

Nous avons constaté que les trois becs, une fois allumés, donnaient chacun une flamme bleue ; la couleur bleue nous a indiqué que le gaz entraînait l'air nécessaire à sa combustion et que celle-ci était complète. Comme contre-épreuve, nous avons ensuite bouché, au moyen de deux boules de céruse, les trous d'arrivée d'air extérieurs, et immédiatement la flamme est devenue blanche ; le bec a brûlé blanc.

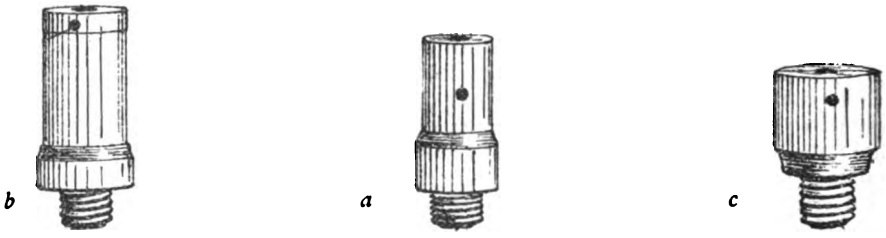


Fig. 1, 2 et 3. — Différents types de becs Bullier essayés par les experts.

Nous avons donc acquis la certitude par cette expérience, que le gaz entraînait de l'air en quantité suffisante pour que sa combustion soit complète. Les trois becs *a*, *b*, *c* fonctionnaient, et si le premier comportant l'inclinaison des canaux indiquée sur la figure n'avait pas fonctionné convenablement, nous n'en persisterions pas moins à dire que le fonctionnement a été obtenu avec le système décrit par Bullier.

Une seconde expérience a été faite avec du gaz acétylène toujours à la pression de six centimètres. Voici les constatations faites sur chacun des becs *a*, *b*, *c* :

Bec a. — La flamme blanche n'était pas fuligineuse, tant que nous ne touchions pas aux orifices d'entrée d'air. Mais cette flamme est devenue fortement fuligineuse dès que nous avons bouché les orifices d'entrée d'air.

Si dans un bec à gaz ordinaire, on fait brûler du gaz d'éclairage, on obtient une flamme blanche et non fumeuse. Si dans ce même bec on fait brûler de l'acétylène, on obtient une flamme blanche, mais fortement fumeuse ou fuligineuse. Cet inconvénient est dû à ce que l'acétylène est un gaz beaucoup plus riche en carbone que le gaz d'éclairage, et qu'une partie de ce carbone ne brûle pas et produit la fumée noire. Si donc on introduit dans la flamme une plus grande quantité d'air, on brûle ce carbone en excès, et la flamme tout en restant blanche, n'est plus fuligineuse.

Pour compléter cette seconde expérience, pendant que les entrées d'air étaient bouchées, nous avons placé, à quelques centimètres au-dessus de la flamme, une soucoupe de faïence blanche. Immédiatement nous avons eu sur la soucoupe un abondant dépôt de noir d'acétylène Ce noir de fumée n'est autre chose que du carbone non brûlé.

Si on débouche les canaux d'arrivée d'air, et qu'on dispose de la même façon la soucoupe, on n'obtient aucun dépôt de noir, ce qui prouve bien que l'air s'introduit dans la flamme en comburant l'excès de carbone.

Bec b. — Avec les trous d'air débouchés, puis avec ces trous bouchés, nous avons fait les mêmes constatations qu'avec le bec *a*. La soucoupe a recueilli moins de noir acétylène. Du reste, la flamme était un peu plus blanche que celle du bec *a*.

La forme de la flamme se rapprochait plus de la flamme Manchester que celle de la flamme du bec *a*, c'est-à-dire que, grâce à la plus grande inclinaison des conduits d'air, la flamme produite était plus écrasée que dans le cas du bec *a*. En un mot, ce bec *b* brûle bien avec une flamme Manchester.

Bec c. — Ce bec a des conduits d'air très inclinés ; ils sont à environ quarante-cinq degrés. Nous avons fait la même suite d'expériences qu'avec les becs *a* et *b*, et nous avons fait les mêmes constatations. La flamme est blanche, non fuligineuse, si les entrées d'air sont libres ; elle devient fuligineuse, si ces entrées d'air sont bouchées.

Mais de plus ce bec brûle mal ; sa flamme est courte.

Une troisième expérience a été faite avec du gaz acétylène à la pression de huit centimètres.

Les résultats obtenus ont été analogues pour chacun des becs *a*, *b*, *c*, à ceux obtenus avec la pression de six centimètres de l'expérience précédente.

Ces expériences nous ont donné la preuve que les trois becs construits par M. Bullier suivant la description de son brevet de 1895, avec des conduits d'air inclinés différemment, sont susceptibles de fonctionner. L'entraînement d'air existe incontestablement. Il est manifeste dans les trois cas. La flamme produite par la rencontre et l'écrasement des deux jets gazeux est bien analogue à celle d'un bec Manchester. Le bec *b* nous en a donné surtout la preuve.

Nous avons constaté aussi que la forme et les dimensions de la flamme sont loin d'être

Digitized by Google

aussi convenables que celles de la flamme donnée par les becs perfectionnés en forme de fourche que M. BULLIER a décrits à son deuxième certificat, mais il est évident néanmoins, qu'il y a entraînement d'air, conjugaison, comme dans le MANCHESTER et que ces becs fonctionnent bien.

L'inventeur s'était proposé d'obtenir une combustion complète de l'acétylène pour empêcher la flamme d'être fuligineuse. Il a obtenu ce résultat par l'excès d'air introduit dans la masse gazeuse et ce résultat a été très visible dans les expériences que nous avons faites sur les becs *a*, *b* et *c*.

D'autre part, l'injection d'air au bas de chacun des jets gazeux conjugués fait que la combustion est complète entre les orifices et le point d'écrasement. Le résultat qui peut être obtenu par cette disposition est d'empêcher le graphitage. Mais l'inventeur ne s'est pas proposé dans son brevet principal d'obtenir ce résultat ; il est probable que dans ce brevet principal, le graphitage n'est pas pratiquement empêché.

Nous pouvons donc dire que le bec de M. BULLIER, tel qu'il est décrit au brevet, est susceptible de fonctionner.

CHAPITRE III.

Rechercher et dire si le bec de gaz à l'acétylène, objet du brevet BULLIER *et certificats d'addition était brevetable, soit comme application nouvelle de moyens connus, soit comme produit industriel nouveau. A cet effet, rechercher toutes antériorités.*

Nous allons examiner successivement la question, d'abord au point de vue de l'application nouvelle de moyens connus, et ensuite au point de vue du produit nouveau.

Ce premier examen, nous le ferons sous la réserve de rechercher ultérieurement s'il existe des antériorités opposables, auquel cas la condition de nouveauté n'existant plus, il n'y aurait pas lieu de déclarer la brevetabilité.

1° *Application nouvelle.* — D'après la loi de 1844, l'application de moyens connus est brevetable si elle est nouvelle et si elle permet d'obtenir un résultat industriel.

Dans le chapitre I, nous avons démontré que dans son brevet, BULLIER a bien décrit la combinaison de deux moyens connus : entraînement d'air et conjugaison des becs, ladite conjugaison étant celle de deux jets de gaz préalablement mélangés d'air.

Cette combinaison de deux moyens connus, autrement cette application de deux moyens connus est brevetable — toujours sous la réserve de la recherche de la nouveauté — parce qu'elle a permis d'obtenir des résultats importants, savoir :

1° Bec contenant le principe du bec BUNSEN et le principe du bec MANCHESTER fournissant une flamme blanche, éclairante, non fuligineuse.

2° Absence de graphitage, c'est-à-dire, absence d'un dépôt charbonneux aux orifices du bec.

3° Emploi pratique de l'acétylène pour l'éclairage.

Dans les deux chapitres précédents, nous avons donné des détails sur la dite combinaison qu'il est donc inutile de répéter ici.

En conséquence et sous réserve de l'examen des antériorités, notre opinion est que le bec de gaz à l'acétylène, objet du brevet et des certificats d'addition BULLIER, est brevetable comme constituant une application nouvelle de moyens connus, avec obtention de résultats industriels.

2° *Produit industriel nouveau.* — D'après l'article 2 de la loi de 1844, est considérée comme découverte nouvelle l'invention d'un nouveau produit industriel.

Nous pensons que le bec à deux branches convergentes décrit au certificat d'addition de 1896, constitue un produit nouveau, parce qu'à cette époque, il n'existait pas de bec ayant même forme, même aspect et mêmes propriétés.

Le 25 juillet dernier des expériences ont été faites par nous sur deux becs en fourche qui nous ont été remis par M. BULLIER et dont nous donnons ci-dessous le dessin.

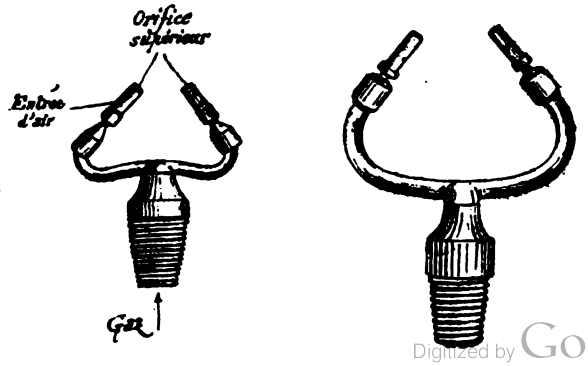


Fig. 4 et 5.

Becs BULLIER construits suivant les indications du Certificat d'addition de 1896.

Digitized by Google

Ces expériences ont été faites:

1° Avec du gaz ordinaire à la pression de six centimètres;

2° Avec de l'acétylène à la pression de six centimètres;

3° Avec de l'acétylène à la pression de huit centimètres.

Dans les trois expériences, nous avons constaté qu'en laissant ouvertes les entrées d'air ou en les bouchant on faisait très ostensiblement changer l'aspect de la flamme, ce qui prouve que l'entraînement d'air des ouvertures latérales par le conduit de gaz, était assuré. Nous avons constaté de plus que les deux jets gazeux se rencontrent à une certaine distance de l'orifice des deux branches du bec, grâce à la forme en fourche et convergente de ces deux branches. Nous avons vu très nettement que la flamme produite plate, était bien due à l'écrasement de deux jets gazeux; la dite flamme plate étant blanche, éclairante et non fuligineuse.

On comprend qu'avec un tel bec à deux branches convergentes, le graphitage, s'il se produisait, ne boucherait pas les orifices puisque le carbone non brûlé tomberait entre les deux branches. Le graphitage ne se produit pas sur les deux orifices parce que nous avons observé que dans le voisinage immédiat de ces deux orifices, la flamme est bleue, ce qui prouve que dans cette zone, le gaz qui s'enflamme est entièrement brûlé; résultat dû à l'injection d'air au bas de chacun des jets gazeux, ce qui constitue, nous l'avons vu plus haut, le point caractéristique de l'invention de M. Bullier.

Les avantages particuliers de cette nouvelle forme de bec à deux branches convergentes, nous permettent de croire qu'il constitue un produit industriel nouveau, aux termes de la loi de 1844.

Il ne reste plus qu'à examiner la question des antériorités.

ANTÉRIORITÉS.

Les antériorités opposées au brevet de M. Bullier peuvent être groupées en deux catégories:

1° Celles dans lesquelles il y a entraînement d'air seul.

2° Celles dans lesquelles il y aurait la combinaison de l'entraînement de l'air et de la conjugaison.

Les adversaires de M. Bullier ont cité les premières en vue de démontrer la nullité du principe d'entraînement d'air, qui, suivant eux, est seul revendiqué dans le brevet de mil huit cent quatre-vingt-quinze

Ils ont, d'autre part, cité les secondes, en supposant momentanément que la combinaison de deux moyens connus revendiquée par Bullier ressortait bien du texte du brevet.

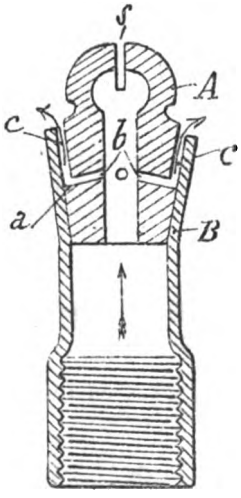


Fig. 6. Bec Englisch.
c chambre annulaire
b conduite pour admettre le gaz supplémentaire dans la chambre *c*.

Ces adversaires concluent dans les deux cas à la nullité du brevet en disant que toutes ces antériorités lui sont opposables.

Nous allons examiner chacune d'elles; mais tout d'abord nous allons parler du bec Englisch, cité également par les défendeurs, parce qu'il ne rentre dans aucune des deux catégories ci-dessus.

Bec Englisch. — Ce bec est décrit à la Patente Américaine n° 382,695, du 15 mai 1888, dont le titre est « Système de brûleur à gaz ».

En lisant le mémoire descriptif de cette patente, on voit qu'il n'est question, ni d'entraînement d'air, ni de conjugaison. Il s'agit d'un bec papillon, autour duquel est ménagé un espace annulaire dans lequel une certaine quantité de gaz appelé gaz supplémentaire, vient s'échauffer, grâce au voisinage immédiat de la flamme papillon qui chauffe toute la masse du bec. Ce gaz supplémentaire, ainsi porté à une température plus ou moins élevée s'enflamme rapidement et facilement. Ce bec est employé pour la combustion de l'air carburé ou de la gazoline vaporisée, qui nécessitait avant l'invention Englisch, des becs avec dispositif régulateur spécial.

Répétons-le, rien dans cette invention n'intéresse les débats de la présente affaire.

Il ne peut y avoir de doute à ce sujet, et le bec Englisch ne comporte ni l'entraînement d'air, ni la conjugaison.

Ce bec n'est donc pas opposable au brevet Bullier.

Avant d'examiner les autres brevets cités comme antériorités, il est important de faire remarquer que le mode d'entraînement d'air peut avoir une grande influence sur le résultat obtenu. En cela nous ne sommes pas d'accord avec les défendeurs.

Digitized by Google

Voici ce que ceux-ci disent au chapitre « Antériorités » page 6, du dire n° 3 : « Avant » d'examiner les antériorités opposables aux becs conjugués à entraînement d'air, il con- » vient de se rappeler que ces becs sont le résultat d'une combinaison de deux principes » connus : la rencontre de jets de gaz et l'entraînement d'air. Il n'y a pas pour étudier la » valeur de cette combinaison à s'occuper de quelle manière se produit l'entraînement » de l'air, etc... »

Nous estimons au contraire que la façon dont l'entraînement d'air est obtenu est très importante pour les becs à acétylène. Pour que le fonctionnement de ces becs soit parfait, il faut que la combustion de l'acétylène soit parfaite, et de plus, que le graphitage soit évité. Or, il n'est possible d'arriver à ce résultat industriel qu'en mélangeant à l'acétylène presqu'immédiatement avant son inflammation, une quantité d'air telle, qu'à la sortie du bec, la combustion soit complète pour éviter le dépôt de carbone ou graphitage, et que, de plus, un excès d'air soit disponible pour empêcher la flamme d'être fuligineuse.

Ce résultat a été obtenu par M. Bullier en injectant dans le gaz combustible l'air comburant, de façon que ce mélange se fasse presque immédiatement avant l'inflammation, c'est-à-dire à la base de la flamme.

Passons maintenant aux antériorités classées dans les deux catégories énoncées plus haut.

1° *Antériorités dans lesquelles il y a entraînement d'air seul.* — Les antériorités de cette catégorie citées par les défendeurs sont au nombre de trois, en dehors du bec Bunsen :

Le Brevet Mandret du 24 novembre 1874.

Le Brevet Monin du 7 août 1885.

Le Brevet Dubail n° 62.670.

Le Bec dit Bunsen, universellement connu et employé, est un bec à simple entraînement d'air, dans lequel cet entraînement est fait entre l'arrivée du gaz et la base de la flamme. L'arrivée de l'air est assurée par une ou plusieurs ouvertures placées dans la paroi du tube qui constitue le bec. Il n'y a pas de conduit spécial pour cet air.

L'entraînement est fait d'une façon certaine, grâce à un étranglement du tuyau d'arrivée du gaz qui passe devant les ouvertures d'air avec une certaine vitesse.

Nous avons représenté ci-contre une figure schématique du bec Bunsen. L'air est entraîné au-dessus de l'arrivée du gaz, et avant la flamme est ménagé un certain espace en hauteur (le plus souvent constitué par le prolongement des parois du bec) qui permet au gaz et à l'air de se mélanger avant d'être enflammés.

Le Brevet Mandret du 24 novembre 1874 n° 105.795, a pour titre : « Divers perfectionnements apportés dans la structure des brûleurs à gaz, à pétrole ou à huile. »

Ce brevet est relatif à un brûleur dans lequel il y a aspiration automatique de l'air qui se trouve directement amené au contact de la flamme. L'inventeur se propose de « substituer aux manchons en laiton ordinaires exté- » rieurs ou intérieurs à la flamme, des manchons » analogues en porcelaine ou en toute autre matière » plastique réfractaire afin d'augmenter l'éclat et la » tenue de la flamme ».

Les dessins annexés au brevet représentent, l'un, un brûleur à flamme ordinaire, l'autre un brûleur à flamme annulaire.

En examinant ces dessins, on voit bien que l'air est aspiré par la flamme, vient en contact de celle-ci. C'est un courant d'air qui vient lécher la flamme. Dans le cas du brûleur annulaire, il y a même double courant d'air sur la flamme. En fait il y a entraînement d'air, mais non mélange d'air et de gaz avant la formation de la flamme.

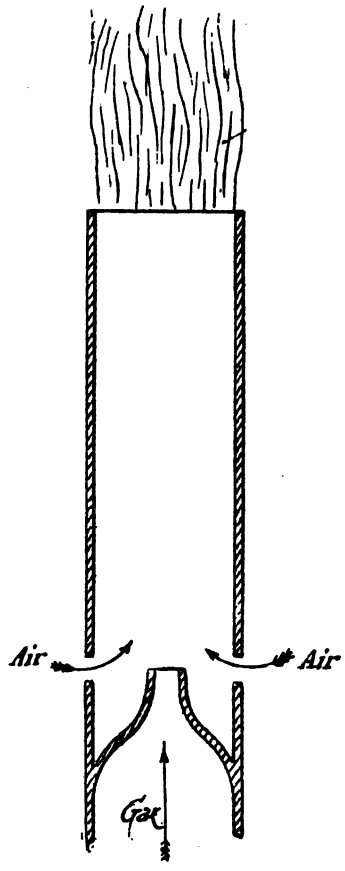


Fig. 7. — Bec Bunsen.

Dans ce brevet pris pour des perfectionnements apportés dans la construction en matière réfractaire des manchons de brûleurs, nous trouvons uniquement le principe d'entraînement d'air et utilisation de cet air le long de la flamme.

Digitized by Google

Le Brevet MONIN du 7 août 1885 n° 170.522, a pour titre : « Des perfectionnements apportés dans la construction des becs à gaz régulateurs. »

Il est relatif :

1° A une nouvelle disposition et construction des becs à gaz avec paniers porcelaine ou en métal et brûleurs en stéatite.

2° A la construction et disposition d'un régulateur fixe.

Ce régulateur n'intéresse pas la présente affaire. — Examinons la 1re partie :

En lisant la description et en nous reportant au fur et à mesure au dessin annexé, nous voyons qu'il s'agit d'un bec à gaz à flamme circulaire et à double courant d'air.

Comme dans le bec MANDRET nous trouvons le principe d'entraînement d'air le long de la flamme.

Le Brevet DUBAIL n° 62.670 est relatif à un bec surmonté d'un capuchon percé de trous permettant à l'air de venir entourer la sortie du gaz. C'est le principe de l'entraînement de l'air avec utilisation de celui-ci à l'endroit même de la formation de la flamme.

En résumé des quatre antériorités de la catégorie à entraînement d'air seul, la première : Bec BUNSEN, *possède l'entraînement d'air entre l'arrivée du gaz et la flamme, les deux autres : Becs* MANDRET *et* MONIN *sont des becs à entrainement d'air le long de la flamme, et la derniere Bec* DUBAIL, *appelle l'air à la formation même de la flamme.*

Dans aucun de ces appareils à entraînement d'air, nous ne trouvons la conjugaison de deux becs.

Nous avons également examiné les brevets cités par M. ARMENGAUD dans la consultation qu'il a donnée à MM. C. et D.

(A suivre.)

BIBLIOGRAPHIE

La question de l'eau potable devant les Municipalités; GUICHARD (P.), Membre de la Société chimique de Paris, Président de la Société de Pharmacie de Paris. (5 figures.) Petit in-8, 2 fr. 50 c. (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire*). Paris (S. M.)

Dans un premier Volume, l'auteur a décrit les principaux procédés de purification des eaux potables; dans celui ci, il a, à la suite d'une enquête personnelle, recherché quel était l'état de la question de la purification de l'eau dans la pratique. Les Municipalités purifient-elles leurs eaux potables et quels procédés emploie-t-on? Telle est la question étudiée dans ce Volume. — *x*.

Tableaux synoptiques pour l'examen des tissus et l'analyse des fibres textiles; le Dr C. MANGET, pharmacien-major de l'armée. 1 vol. in-16 de 78 pages, avec figures, cartonné, 1 fr. 50. Lib. J.-B. Baillière et fils, Paris. (1902.)

Le chimiste qui fait une analyse n'a pas le temps de lire de longues descriptions : la collection de *Tableaux synoptiques* dont la librairie J.-B. Baillière et fils entreprend la publication, leur rendra les plus grands services et est appelée à devenir le *vade-mecum* de tous les laboratoires.

Après les *Tableaux synoptiques pour l'analyse des farines, de l'eau, des vins, des urines, du lait, des engrais*, viennent de paraître les *Tableaux synoptiques pour l'examen des tissus et l'analyse des fibres textiles*, par M. Ch. MANGET.

Voici un aperçu des matières traitées dans ce dernier volume :

1re PARTIE. — *Préliminaires.* — I. Préparation des fibres pour l'examen microchimique. — II. Dissociation des fibres. — III. Procédé micro-chimique de VÉTILLARD.

IIe PARTIE. — *Etude des fibres textiles.* — I. *Caractères généraux des fibres végétales.* — 1. Chanvre. — 2. Coton. — 3. Coton hydrophile. — 4. Jute. — 5. Lin. — 6. Phormium. — 7. Ramie. — II. *Caractères généraux des fibres animales.* — 1. Laine — 2. Soie. — III. *Tableau distinctif des fibres d'origine végétale et animale.*

IIIe PARTIE. — *Examen et analyses des tissus.* — I. Examen de la valeur d'une étoffe de soie. — II. Examen de la valeur d'un drap. — III. Examen de la valeur d'une toile de lin. — IV. Examen d'une toile de coton. — V. Recherche micro-chimique des fibres végétales dans les tissus. — VI. Examen des tissus métalliques (I. Galon d'or. II. Galon d'argent). — *x*.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF.

Digitized by Google

La Métallographie microscopique[1]

PAR G. CARTAUD

Ingénieur Chimiste

TECHNIQUE PRÉPARATOIRE.

Nécessité du polissage. — Si l'on coule un métal ou un alliage facilement fusible sur une surface accidentée, il garde généralement, après solidification, l'empreinte de son support. Prenons au lieu d'une surface rugueuse, une surface polie: plaque d'acier poli, plaque de verre ou de porcelaine, ou encore, à l'exemple du professeur HANNOVER[2], de Copenhague, une plaque de mica fraîchement clivée, nous aurons obtenu à peu de frais une surface admirablement polie, du moins dans toutes les régions où le métal n'a pas été soulevé par l'emprisonnement de bulles gazeuses.

Ce procédé, fort commode pour les métaux mous, comme le plomb et l'étain, devient difficilement praticable pour les métaux moins fusibles. Peut-on pour ces derniers se contenter de simples cassures? On sait que l'aspect des cassures est un caractère normalement invoqué par les minéralogistes dans la reconnaissance des espèces. On sait aussi l'usage courant qu'en font les ouvriers dans la pratique industrielle; un sidérurgiste, par exemple, reconnaît aisément un métal « misé », obtenu par soudure, à sa cassure dite « à nerf », d'un acier fondu à cassure grenue, ou d'un acier dur trempé, à cassure unie et conchoïdale.

A ces observations grossières, on peut substituer un examen méthodique avec le secours du microscope. Mais l'irrégularité des surfaces de rupture rend impossible l'emploi de forts grossissements, et très difficile l'éclairage des plans d'orientation si variée qui les constituent. Peut-être se trouverait-on mieux, dans une telle étude, de l'emploi du microscope à articulations sphériques imaginé par MARTENS[3], dont le tube peut s'incliner dans toutes les directions de l'espace, en même temps que la platine, montée sur un support à joint sphérique, peut prendre elle-même toutes les inclinaisons; mais les observations n'en seraient pas moins longues et pénibles.

Certaines cassures, cependant, peuvent présenter des facettes planes de clivage ou de retrait assez développées pour se prêter plus facilement à l'examen microscopique. En réalité, en dépit de leur aspect lisse et brillant, elles se montrent le plus souvent recouvertes de stries et de figures d'origines très différentes. On reconnaît par exemple sur la surface d'un clivage cubique de galène des stries rectilignes d'origine cristalline, et des lignes ondulées et ramifères d'origine vraisemblablement mécanique[4].

Ainsi, mettant à part la difficulté matérielle de leur étude, on peut reprocher aux cassures de faire intervenir des phénomènes mécaniques qui peuvent laisser des traces, ou ce qui est pis encore, altérer la structure initiale ou « congénitale » (écrouissage des métaux ductiles). L'aspect et la nature d'une cassure sont sous la dépendance étroite du processus mécanique qui la détermine. Les surfaces de faiblesse congénitales qui seules nous intéressent ici, se composent avec les surfaces de fatigue maximum déterminées par la nature et la disposition des efforts appliqués; si bien que les surfaces de rupture apparaissent comme des résultantes complexes, d'une interprétation déjà pénible par elle-même, qu'il ne peut être question de compliquer encore par l'intervention des réactifs métallographiques.

Ces reproches ne s'appliquent pas aux sections polies; elles se prêtent à tous les grossissements du microscope, et leur préparation ne modifie pas la structure.

Le polissage. — La nécessité du polissage étant reconnue, il semble naturel de demander aux polisseurs industriels le secours de leur expérience et l'affranchissement d'une besogne fastidieuse. Mais, à ce sujet, du moins en ce qui concerne les aciers, M. OSMOND[5] s'exprime en des termes assez décourageants :

« Un polisseur de profession, si on s'adresse à lui, passe généralement la plaquette » sur une première meule en émeri fin, puis sur un disque de buffle enduit de rouge » d'Angleterre mouillé d'eau, et tournant à la vitesse de 2000 tours environ par minute. » Le résultat sera satisfaisant pour les aciers durs trempés, mais nullement pour les métaux

1. Pour la première partie de cet article, voyez *R. G. C.*, 1902, 5, 189.
2. *The Metallographist*, 1901, 4, n° 1, 29.
3. *Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses*, 1882, 433-442.
4. OSMOND et CARTAUD, *Baumaterialienkunde*, 1901, 18, 7, fig. 31.
5. Méthode générale pour l'analyse micrographique des aciers au carbone, *Bl. Soc. encouragement*, Mai 1895, 6.

Digitized by Google

» doux ou recuits. Si on en risque l'observation, l'artisan répond qu'on ne peut faire » mieux, et que les défectuosités incriminées *sont dans le métal.* »

S'il est vrai que malgré quelques rayures, arrachements ou incrustations de matière à polir, le travail de certaines pièces de coutellerie fine ou de bijouterie (lames de canifs et boîtiers de montre par exemple), soit déjà suffisamment parfait, il n'en est pas moins vrai qu'en fait, les procédés assez grossiers employés dans l'industrie ne donnent de résultats satisfaisants que pour un nombre très restreint de métaux (acier dur trempé, laiton, maillechort, nickel, or et argent). « C'est que le polissage est encore *un art* dont la théorie n'est » pas faite, et que le succès dépend de causes nombreuses, et de différences souvent très » petites en apparence, dans la qualité des matières à polir et dans la manière de s'en » servir[1]. » Les règles de cet art, à l'origine fort confuses, se sont précisées sous l'influence des recherches très patientes des métallographes. L'attention de ces derniers s'est d'abord portée sur le choix des matières et des substratums à mettre en œuvre. Un grand nombre de poudres à polir ont été expérimentées : émeri, rouge d'Angleterre, oxyde de chrome, potée d'étain, alumine, sulfate de chaux, « brillant belge », etc., appliquées sur les supports les plus divers : bois durs, alliages, cuir, peau de chamois, parchemin, drap de laine, feutre, etc. Il y a peut-être à retenir de ces essais quelques bonnes idées auxquelles il ne manquerait que la mise au point pratique. La technique de Behrens, entre autres, est assez originale. Au polissage sur bois dur et potée d'étain de ses premières études, il a substitué un premier dégrossissage sur disque de verre recouvert de poudre de carborundum suivi d'un second dégrossissage à l'oxyde de chrome sur un disque fixe d'étain durci par l'antimoine (94 % Sn, 6 % Sb). Le finissage se fait sur une plaque de celluloïd recouverte d'une très petite quantité d'oxyde de chrome délayée avec du pétrole.

La technique que nous allons décrire s'inspire davantage de celle de Sorby ; les plaquettes, d'abord dégrossies sur des émeris de plus en plus fins du commerce, étaient passées sur une pierre dure de la nature de nos pierres du Levant ; le polissage se terminait sur un drap chargé de rouge d'Angleterre, et cloué sur une plaque de bois.

Pour la clarté de l'exposition, nous diviserons la préparation des sections en trois opérations :

1° Découpage;
2° Dégrossissage;
3° Finissage.

Dimensions et découpage des préparations. — Le polissage de grandes sections métalliques relève plutôt de l'industrie que du laboratoire; il nécessite naturellement une installation mécanique sérieuse. D'ailleurs, l'emploi de telles surfaces, justifié dans les essais *macroscopiques*, paraît assez incompatible avec l'exploration microscopique. Néanmoins, le cas a été prévu pour les microscopes spécialement adaptés aux études métallographiques. M. Le Chatelier a pu étudier sur son microscope la section d'un joint Fall, pour rail de tramways ; de même, le dernier modèle de la Maison Nachet, à tube fixe et platine mobile (fig. 10), est assez robuste pour pouvoir supporter à l'occasion une masse métallique d'assez fortes dimensions. Il paraît plus rationnel, pour l'étude de grosses pièces, d'employer la méthode que M. Frémont[2] a indiquée pour étudier les variations de propriétés mécaniques dans l'étendue du profil d'un rail d'acier. Il avait découpé à la scie mécanique la section du rail en éprouvettes prismatiques égales, après les avoir repérées sur un gabarit. Ces éprouvettes, après ou avant leur essai mécanique au choc ou par pliage statique, peuvent être polies sur une face, et examinées au microscope; leurs dimensions de $9 \times 8 \times 25$ millimètres sont des plus appropriées à cet objet, et il est ainsi possible d'établir en chaque point de la section la correspondance des propriétés mécaniques et de la structure.

Pour la commodité du travail de laboratoire et de l'examen microscopique, les sections à polir ne devront donc guère dépasser 3 à 4^{cm^2}. On éprouve, quand on veut polir bien plan les sections très petites, une autre difficulté qu'il est possible d'éviter en serrant l'échantillon avec des vis dans l'intérieur d'une gaîne d'acier évidée en son centre, ou, s'il est d'une forme irrégulière, en l'encastrant au moyen d'un alliage fusible à l'intérieur d'une virole de fer de 12 à $15^{mm.}$ de diamètre.

Le découpage des préparations se fait commodément à la scie mécanique, ou s'il est nécessaire, avec une meule mince d'émeri aggloméré au caoutchouc, et les sections peuvent être planées au moyen d'un jeu de meules de carborundum, puis d'émeri fin, ou simplement ajustées à la lime, si le métal le permet.

1. Osmond, *loc. cit.*, 7.
2. Evolution des méthodes et des appareils employés pour l'essai des matériaux de construction, Congrès des Méthodes d'essai de matériaux de construction, Paris, 1900, 95.

Digitized by Google

Dégrossissage. — L'opération précédente, dont la rapidité est simplement subordonnée aux ressources mécaniques de l'installation, peut être effectuée au dehors du laboratoire.

Il n'en est pas de même de cette seconde opération dont dépend la réussite du polissage final, et que jusqu'à présent, il n'a guère été possible d'abréger.

La section, bien dressée, est passée successivement sur des feuilles de papier d'émeri de numéros décroissants, et appliqués sur une surface bien plane (plaque de verre rodée, ou marbre d'atelier). Il faut avoir soin de croiser les directions des raies parallèles en passant d'un papier au suivant, de façon à pouvoir s'assurer que l'on a complètement effacé les raies plus grosses du passage précédent.

Il faut un papier d'émeri d'une grosseur bien homogène. Les papiers commerciaux suffisent aux premiers passages. M. Osmond s'est toujours servi des numéros 1, 0, 02, 03, 04, de la marque Fortin. Pour les derniers passages, il faut se servir de papiers confectionnés par soi-même.

M. Osmond emploie comme matière première de cette fabrication la potée d'émeri 120 minutes Fortin, et la soumet à un classement méthodique par lévigation dans l'eau. Il recueille par décantation les dépôts formés au bout de 1, 2, 5, 10, 20 et 40 minutes, et les colle à l'albumine au moyen d'un blaireau sur des feuilles de papier éprouvé, incapable de rayer par lui-même une préparation polie. La gélatine raie le fer et serait trop dure pour cet usage, et l'albumine, enfermée dans la coquille de l'œuf, est naturellement exempte de toute poussière dure. Les poudres décantées sont d'autant plus riches en oxyde de fer et moins dures qu'elles ont mis plus de temps à se déposer. Le numéro du papier auquel on doit s'arrêter dans ce dégrossissage varie avec la poudre employée pour le finissage. Plus élevé pour l'oxyde de fer, le papier 10 minutes peut suffire pour le finissage à l'alumine.

Finissage. — Cette opération était encore, il y a deux ans, la plus pénible de toutes. M. Osmond l'effectuait en appliquant la plaquette dégrossie sur un plateau horizontal en fonte, pouvant faire 500 tours à la minute, et recouvert d'un drap bien tendu saupoudré de rouge d'Angleterre.

L'oxyde employé était le « rouge à l'or » du commerce après nouveau lavage, ou mieux, le rouge préparé par calcination de l'oxalate ferreux. Le drap, maintenu très légèrement humide au début, était vers la fin du polissage humecté abondamment, en même temps que la pression de la plaquette sur le drap était de plus en plus réduite. La disparition graduelle des stries du dernier passage sur émeri était suivie en posant sous le microscope la préparation lavée à l'alcool et essorée avec un linge doux.

Si le métal ne contient pas d'inclusions dures, capables de se désagréger sur le drap en rayant la surface, on obtient de cette manière un poli, à ce point spéculaire, qu'il n'est guère possible de mettre au point sous le microscope, là où ne se rencontre pas un défaut quelconque (piqûre, crique ou tapure, grain de scorie, etc.), pouvant servir de mire. Il est bien entendu qu'un tel résultat n'est obtenu que si l'on a observé, dans les manipulations, toutes les précautions de minutieuse propreté qui forment, à elles seules, la moitié de l'art de polir ; les poussières dures doivent être évitées avec le même soin rigoureux que le sont les germes atmosphériques dans la confection des préparations bactériologiques. Il faut savonner les plaquettes et les laver à l'eau filtrée avant de les passer sur drap, et l'on doit garantir les plateaux contre la chute ou la projection des poussières dans le cours du polissage et après la cessation du travail.

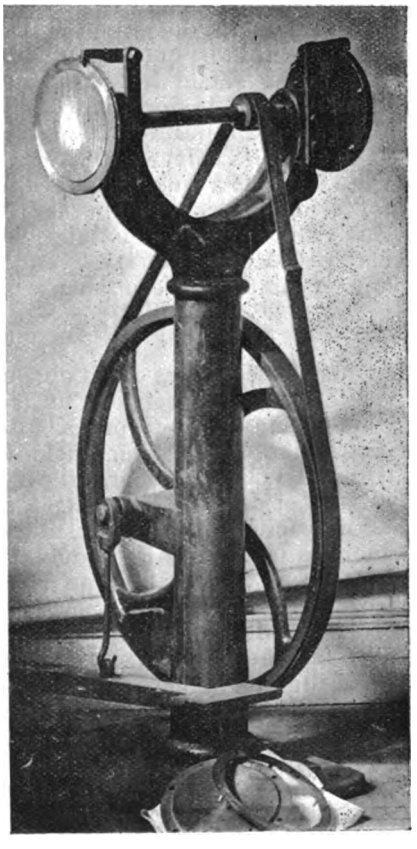


Fig. 1. — Machine a polir du Laboratoire de Chimie générale de la Sorbonne.
Au pied de la machine, détail des plateaux polisseurs.

Les métallographes doivent être reconnaissants à M. Le Chatelier[1] d'avoir réussi à

1. La technique de la métallographie microscopique, *Bl. Soc. encouragement*, Septembre 1900.

Digitized by Google

réduire la durée du finissage à quelques minutes. La raison de cette grande économie de temps et de peine réside dans le choix et la préparation convenables de la matière à polir. Les poudres généralement employées sont les oxydes de fer et de chrome et l'alumine. De ces trois substances, l'oxyde de fer est de beaucoup la moins active, et l'alumine, sans pour cela rayer les préparations, en est la plus active. M. Le Chatelier emploie, comme matières premières de ses préparations, l'alumine provenant de la calcination de l'alun ammoniacal, l'oxyde de chrome obtenu par la combustion du bichromate d'ammonium, et l'oxyde de fer résultant de la calcination à l'air de l'oxalate ferreux.

Il soumet ces poudres à un classement par lévigation semblable à celui qu'a décrit M. Schlœsing, pour l'analyse des kaolins.

Ce traitement peut se résumer comme il suit :

1° Agitation de plusieurs heures dans l'eau nitrique au 1/1000° et décantation après repos; 2° Lavages par décantation à l'eau distillée jusqu'à disparition de la réaction acide (le liquide surnageant doit être laiteux) ; 3° Addition de 2cc. d'ammoniaque par litre de liquide, et décantations à des intervalles déterminés des dépôts formés par le liquide trouble. Les intervalles de temps sont les suivants : 15 minutes, 1h., 4h., 24h.

Le dépôt obtenu après un repos de 4h., du second liquide décanté, peut déjà servir à polir les métaux de la dureté du fer. La véritable poudre à polir est le dépôt obtenu en neutralisant, par l'acide acétique, le liquide laiteux décanté après 24h.

Par ce traitement, l'oxyde de chrome donne un rendement de 80 °/₀ en matière fine destinée à l'achèvement du polissage. L'alumine ne donne guère plus de 25 °/₀. Cependant, en partant d'environ 600gr. d'alumine brute, par agitation fréquente des dépôts et leur fractionnement méthodique, nous sommes arrivés à un rendement comparable à celui de l'oxyde de chrome ; l'opération, il est vrai, a duré près d'un mois.

Disons, pour finir, que les plateaux peuvent être avantageusement montés sur un arbre horizontal qui, à défaut de force motrice, peut être commandé au pied. Le laboratoire de Chimie générale, à la Sorbonne, dispose d'une machine semblable[1] (figure 1), dont les roulements sont à billes, et qui peut donner, sans fatigue, une vitesse de 1.500 tours à la minute Les meules à dégrossir et les plateaux finisseurs peuvent se visser directement aux extrémités en porte à faux de l'arbre moteur. Le drap est tendu sur les plateaux au moyen d'un collier muni d'écrous, dont le bas de la figure indique la disposition.

Enfin l'alimentation simultanée des plateaux en eau et poudre à polir peut être obtenue à l'exemple de M. Le Chatelier, en projetant sur le drap le jet d'un pulvérisateur dont le réservoir est rempli de l'eau laiteuse de 3° ou 4e décantation.

Eclairage.

Les métaux étant des corps opaques, on ne peut leur appliquer les procédés d'éclairage habituels, par réfraction d'un faisceau lumineux à travers la section. Aussi, dès leur apparition, l'emploi des rayons X a dû tenter tous les observateurs. Heycock et Neville, entre autres, en ont pu tirer quelque parti; mais cette méthode, donnant de simples silhouettes en vraie grandeur, est par trop grossière pour nous faire connaître la structure, généralement si délicate, des métaux et des alliages. Encore même, faut-il des différences notables d'opacité entre les constituants. Pour en donner une idée, M. Osmond n'a pu distinguer les lamelles microscopiques de carbure de fer sur la photographie d'une plaque mince d'acier de cémentation, qu'avec une bonne volonté des plus indulgentes.

Heureusement — fait exprimé dans cette locution classique, « l'éclat métallique », — les métaux sont doués d'un pouvoir réfléchissant considérable qui a permis de fonder leur étude sur les phénomènes de réflexion. Il est juste de remarquer, d'ailleurs, que les procédés d'illumination qu'on leur applique conviennent également à toutes les substances polies ou susceptibles de polissage. M. Osmond et moi, nous avons eu maintes fois l'occasion de prendre des photographies microscopiques par réflexion de verres, d'éprouvettes de gélatine[2] déformées, de roches et de minéraux polis; les temps de pose sont simplement un peu plus longs que pour les métaux.

Eclairage oblique. — Plaçons une plaquette polie sur la platine d'un microscope ordinaire à tube vertical. Dirigeons un faisceau de lumière parallèle sur la préparation ; ce faisceau, quoi que l'on fasse, présentera toujours sur la verticale une certaine obliquité, et l'œil appliqué à l'oculaire ne recevra aucun rayon (fig. 2). Inclinons progressivement la section sur l'horizon, il viendra un moment où les rayons réfléchis, suffisamment voisins de la verticale, pourront pénétrer dans l'objectif. Mais les différents points du champ ne donneront pas leur image dans un même plan horizontal et le procédé ne pourra s'appliquer que pour de très faibles grossissements.

1. Grauer, constructeur, Paris.
2. *Loc. cit.*, figures 20, 24, 27.

Digitized by Google

Cependant, comme nous le verrons plus loin, les sections polies étant généralement attaquées ou déformées pour mettre la structure en évidence, il en résulte des dénivellations. Une telle préparation, disposée horizontalement sur la platine, ne reste pas entièrement obscure; les plans horizontaux restent dans l'ombre, mais les plans inclinés peuvent s'éclairer très vivement (fig. 3). Dans l'étendue d'un même cristal, ces dénivellations peuvent dessiner des sortes de gradins parallèles, d'une inclinaison variable avec chaque cristal. Le champ du microscope peut alors se diviser en plages éclairées et sombres, qui peuvent s'illuminer ou s'éteindre, en faisant tourner la platine sur elle-même ou faisant varier l'inclinaison du faisceau incident. On peut donc chercher à utiliser cet éclairage d'une façon systématique : et le miroir de Sorby le réalise complètement.

C'est un miroir parabolique (fig. 4), porté par un bras articulé, fixé par une charnière à un collier qui peut se monter sur l'objectif. Il est ainsi possible de régler l'obliquité du faisceau lumineux, dont le foyer est amené sur la préparation.

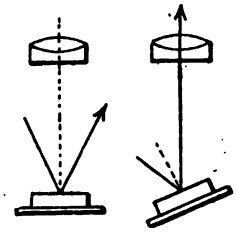


Fig. 2.

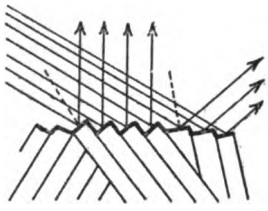


Fig. 3.

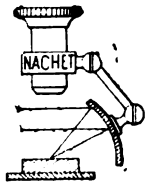


Fig. 4.
Miroir de Sorby.

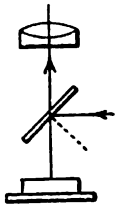


Fig. 5.

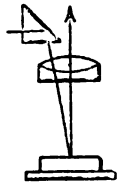


Fig. 6.

Cet éclairage rend surtout service dans l'étude des substances formées de lamelles enchevêtrées ou maclées. Les lamelles alternées de fer et carbure de fer, constituant l'eutectique à 0,9 % de carbone des aciers et des fontes, donnent, en lumière oblique, des irisations rappelant celle de la nacre; Sorby baptisa ce mélange *pearly constituent*, et c'est en souvenir de cette observation, que M. Howe a désigné ce constituant du mot « perlite ». C'est ce même éclairage oblique qui a permis à M. Charpy de reconnaître, dans les bronzes et laitons, des cristaux maclés semblables à ceux dont les roches montrent de fréquents exemples.

La diminution progressive avec le grossissement de la *distance frontale*, ou distance de l'objectif à la préparation, limite l'emploi de ce mode d'éclairage aux grossissements inférieurs à 200 diamètres.

Eclairage vertical. — Si le faisceau incident est vertical ou très voisin de la verticale, le faisceau réfléchi pénètre entièrement dans l'objectif et éclaire les parties horizontales de la préparation. On peut, très simplement, réaliser cet éclairage quand la distance frontale est assez grande, en plaçant *au-dessous* de l'objectif une lamelle de verre sans tain inclinée à 45° sur l'horizon (fig. 5). Sorby, pour les grossissements inférieurs à 100 diamètres, montait sur le même support que son miroir parabolique, un petit miroir argenté incliné à 45° et couvrant la moitié de l'objectif; cette disposition permettait de comparer les effets des deux éclairages. Pour les grossissements plus élevés, il a fait usage du «*vertical illuminator*», du constructeur Richard Beck.

C'est une petite lamelle ronde, de verre sans tain, mobile autour d'un axe horizontal, disposée *au-dessus* de l'objectif dans le tube du microcospe. Un faisceau lumineux horizontal pénètre par une fenêtre disposée à cet effet et munie d'un diaphragme, et vient tomber sur le miroir que l'on incline à 45°. Ce sont donc les lentilles de l'objectif qui concentrent la lumière sur la préparation. Par suite de réflexions sur le sommet de l'objectif, le vertical illuminator a l'inconvénient grave de donner un voile sur le centre de l'image.

L'éclaireur de Cornu est fondé sur le même principe; mais pour mieux utiliser la lumière, le miroir unique de Sorby est remplacé par une pile de quatre glaces minces superposées disposées à 45° dans une boîte interposée entre le tube et l'oculaire du microscope. On peut y adjoindre le dispositif de M. Charpy[1] qui permet de recevoir, dans le microscope, la lumière venant d'un point quelconque de l'espace.

La disposition universellement adoptée aujourd'hui est le prisme à réflexion totale, que Nachet, le premier, en 1873 a adapté au microscope, à l'occasion des travaux de la Commission du Mètre. Ce prisme est disposé au-dessus de l'objectif qu'il couvre en partie (fig. 6). La figure 7 représente le dernier modèle de ce constructeur. Cet éclaireur peut s'adapter par un pas de vis approprié sur n'importe quel microscope, sur le tube fileté

1. G. Charpy, *Rev. gén. des Sciences*, 30/12, 1896.

Digitized by Google

duquel il peut être vissé. Le prisme, disposé derrière une fenêtre V munie d'un diaphragme, peut osciller autour d'un axe horizontal par la rotation du bouton B, et recevoir un mouvement de translation horizontal par l'intermédiaire d'une crémaillère commandée par le bouton C. Ajoutons enfin que le système éclaireur est mobile autour de l'axe optique du microscope, ce qui permet de recevoir la lumière d'un azimut quelconque.

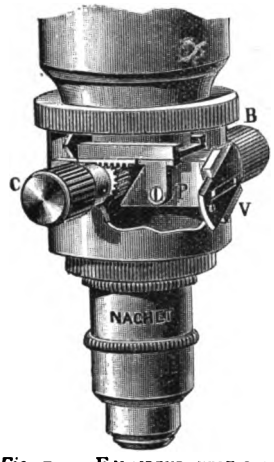


Fig. 7. — Eclaireur vertical de Nachet.

Source lumineuse. — Elle peut être quelconque si l'on n'a pas en vue l'enregistrement photographique. Il faut, au contraire, dans ce dernier cas, une source très constante pour la commodité du réglage des temps de pose, et d'un très vif éclat pour les avoir aussi courts que possible. M. Guilleminet et M. Osmond emploient, à cet effet, de petites lampes à incandescence à filament rectiligne alimentées par des accumulateurs. Le filament de la lampe est disposé horizontalement en regard de la fenêtre de l'éclaireur à prisme, et au moyen d'un diaphragme à volets verticaux, on en utilise la longueur, plus ou moins étroite, qu'exige la mise en valeur des reliefs de la préparation. Pour l'étude, on se contente de la lumière jaune, très douce à l'œil, que donne la lampe avec $3^{v.}$ et $1^{a.}$; pour la pose, on pousse la lampe à $8^{v.}$ et $3^{a.}$, et quelquefois davantage. Ce dispositif, très simple, ne ménage aucune surprise et convient parfaitement aux recherches de longue haleine.

M. Martens à Charlottenbourg utilise la lumière oxhydrique. Le cône incandescent est placé au foyer d'un condenseur convergent formé de trois lentilles, et le faisceau émergent traverse trois diaphragmes avant d'arriver au prisme. On pourrait sans doute utiliser de même la lanterne de Roux, d'un emploi si général en microphotographie, consistant en un brûleur oxhydrique dont la combustion est localisée sur la surface d'une petite sphère de magnésie portée par un fil de platine.

L'arc électrique, dont M. Roberts-Austen a essayé de se servir, ne peut donner de bons résultats par suite du peu de fixité du faisceau, déplacé continuellement par l'usure des charbons. Il n'en est pas de même de l'arc jaillissant dans le vide entre deux électrodes de mercure. La lumière obtenue est très actinique. Comme l'ont montré MM. Pérot et Fabry, le spectre du mercure est formé de deux raies jaunes, une raie verte, une raie indigo et des raies violettes et ultra violettes. M. Le Chatelier[1] se sert de l'arc au mercure dont il rend la lumière monochromatique en absorbant au moyen de solutions, telles raies qu'il désire. Pour l'étude, il isole la lumière verte par deux écrans l'un de bichromate de potasse qui arrête les radiations de plus courte longueur d'onde, l'autre de chlorure de didyme qui arrête la lumière jaune. Pour la photographie, il utilise la raie indigo, en absorbant les raies violettes par une solution acide de sulfate de quinine, et emploie des plaques ordinaires, insensibles aux radiations jaunes et vertes. M. Le Chatelier insiste sur l'emploi d'une source monochromatique; on évite ainsi les inconvénients des défauts d'achromatisme des objectifs, et l'attention du constructeur peut se limiter à la correction plus parfaite des aberrations de sphéricité. Il s'est donc attaché à surmonter les difficultés pratiques que l'on rencontre à l'usage de l'appareil : échauffement de l'ampoule et distillation du mercure, électrolyse ou désagrégation de la matière isolant les deux électrodes. Après tous ses essais, il s'est arrêté à la disposition de la figure 8, représentant la coupe du modèle exposé par la maison Chabot à l'exposition dernière de la Société de Physique et qui peut fournir une centaine d'heures de travail. L'arc jaillit entre deux tubes concentriques séparés par un enduit réfractaire et sans retrait, et l'échauffement de l'ampoule est évité par la soudure à sa partie supérieure d'un réfrigérant à eau.

Fig. 8. — Arc a mercure.

Microphotographie.

Si parfaits que soient les dessins à la chambre claire, on peut leur reprocher de n'être pas des documents aussi sincères et irrécusables que le seraient des photographies. L'œil distingue surtout ce qu'il comprend, ou ce qu'il est préparé à observer fidèlement; le crayon peut donc systématiser certains aspects et négliger ou rendre imparfaitement certains autres qui n'éveillent à l'esprit aucun souvenir, aucune ressemblance. Une bonne photographie est au contraire impartiale et fidèle; on y distingue fréquemment, après

1. La technique de la métallographie microscopique, *Bl. Soc. encouragement*, Septembre 1900.

Digitized by Google

coup, des détails échappés tout d'abord à l'esprit non prévenu; non seulement elle enregistre le fait présent, sur lequel l'attention s'est portée, mais elle est, pour l'avenir, une source d'observations continuelles et de fructueuses comparaisons.

Nous avons vu qu'il suffisait de munir un microscope d'un éclaireur vertical à prisme pour l'avoir approprié aux études métallographiques. Une telle disposition est très commode dans un laboratoire scientifique où l'on peut avoir simultanément à étudier des corps opaques ou transparents. La figure 9 représente l'installation de M. Osmond au Laboratoire de Chimie Générale de la Sorbonne, qui a été fournie par la maison Nachet. Le microscope muni de ses accessoires repose sur la tablette d'un bâti en fonte portant deux colonnes verticales. Une

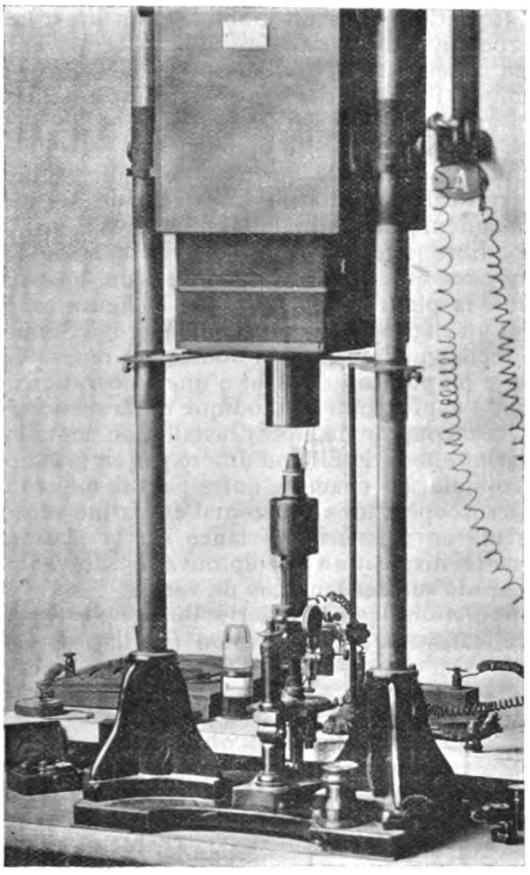


Fig. 9. — Installation microphotographique du Laboratoire de Chimie générale de la Sorbonne.

chambre noire portée par des glissières peut se mouvoir entre ces deux colonnes; soulevée verticalement lors de l'observation, elle peut descendre pour la photographie, et s'adapter à un raccord cylindrique vissé sur le tube du microscope. L'image est agrandie directement par le tirage de la chambre.

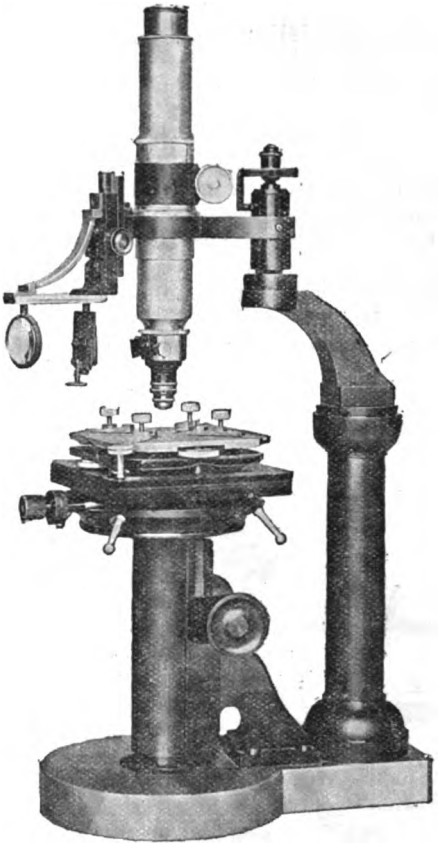


Fig. 10. — Microscope Nachet pour l'étude des métaux.

Tube et système éclaireur fixes. Platine : 1° mobile verticalement grâce à une crémaillère à compensation de 10 cm. de course ; 2° à rotation autour de l'axe optique et animable de deux mouvements de translation rectangulaires ; 3° munie de mâchoires pour fixer l'échantillon et d'un double mouvement de bascule pour le rendre horizontal.

Les photographies peuvent être prises avec l'objectif seul, sans oculaire, ou combiné avec un oculaire spécial dit « de projection ». Pour les forts grossissements on fait usage d'objectifs à immersion homogène; l'huile de cèdre employée comme liquide à immersion n'altère pas les préparations et les recouvre après résinification d'un vernis protecteur transparent qui en permet la conservation[1]. On peut enfin retirer le microscope et munir la chambre d'un objectif photographique pour les reproductions macroscopiques. Une même installation permet ainsi de

1. M. Le Chatelier conserve ses préparations en les vernissant au Zapon, solution de coton nitrique dans l'acétate d'amyle.

Les préparations non protégées se conservent d'ailleurs assez longtemps dans un dessiccateur garni à la chaux vive qui absorbe H^2O et CO^2.

Digitized by Google

prendre des photographies directes de corps opaques ou transparents à tous les grossissements compris entre 1 et 2.000 diamètres.

L'éclaireur vertical étant fixé au tube du microscope et se déplaçant avec lui, on est obligé de régler son éclairage chaque fois que l'on change d'objectif ou de préparation. Cet inconvénient est évité en faisant usage du dernier modèle de microscope de NACHET (figure 10) dans lequel le tube reste fixe et la platine seule est mobile. Enfin il est nécessaire que la section examinée soit bien perpendiculaire à l'axe du tube. Il serait long et dispendieux de découper les préparations en lames à faces parallèles ou de les ajuster avec précision. La section polie d'un échantillon de forme très irrégulière peut être disposée horizontalement en appliquant ce dernier sur une boule de cire un peu ferme posée sur une lamelle de verre.

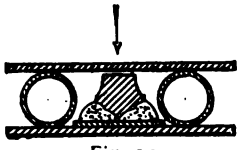


Fig. 11.

La surface à rendre horizontale, protégée par une feuille de papier, est pressée verticalement contre une lame de verre bien plane qui doit venir affleurer deux réglettes ou mieux deux tubes de verre de même calibre (figure 11). Un réglage horizontal très parfait des sections peut être obtenu au moyen du mécanisme spécial dont est munie la platine du modèle de la figure 10. Pour les études délicates cette platine peut porter un chariot mobile actionné par deux boutons. La combinaison de ces deux mouvements rectangulaires dont la course est repérable sur deux échelles à divisions, permet de retrouver un point intéressant d'une préparation après des traitements variés, en même temps que l'exploration méthodique de la section.

MM. MARTENS et HEYN ont décrit avec beaucoup de détails[1] l'installation métallomicrophotographique de leur laboratoire à Charlottenbourg. Elle ne diffère pas en principe de celle que nous avons décrite, mais est horizontale. La chambre noire peut se mouvoir sur une glissière horizontale en regard d'un microscope à tube horizontal et platine verticale. La mise au point sur le verre dépoli s'effectue en agissant à distance sur la platine par l'intermédiaire d'une tige motrice. Avec cette disposition les éprouvettes doivent être ajustées avec soin et collées au baume de Canada sur des lamelles de verre.

Microscope LE CHATELIER. — Les manipulations que comporte l'usage des installations précédentes peuvent paraître assez délicates aux opérateurs non familiarisés avec la

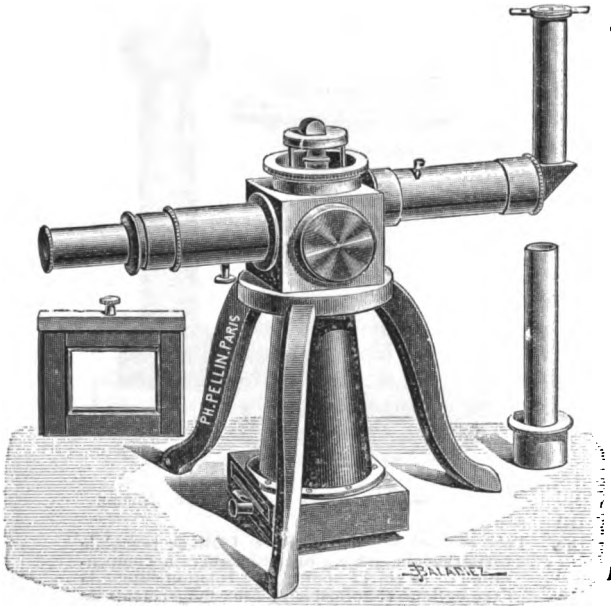


Fig. 12.

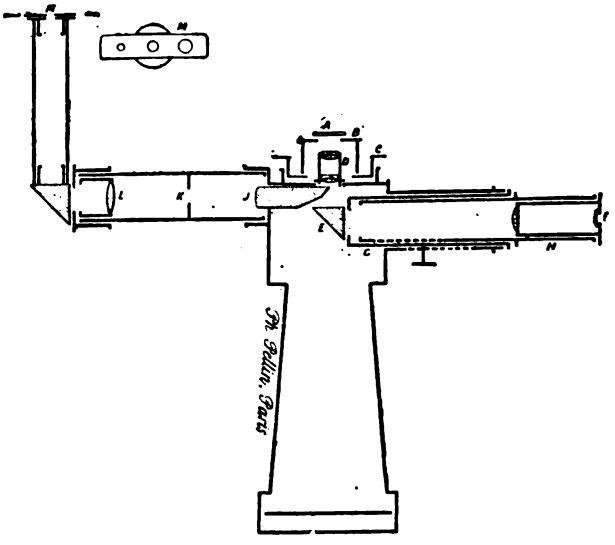


Fig. 13. — A, métal examiné; B, support; C, vis de mise au point; D, objectif; E, prisme à réflexion totale; F, oculaire; G, tube mobile porte-prisme; H, tube divisé portant l'oculaire; J, prisme-lentille éclaireur; K, diaphragme iris; L, lentille; M, diaphragme.

pratique micrographique. M. LE CHATELIER, poursuivant son programme de rendre plus accessibles à tous les études métallographiques en réduisant au minimum l'importance de l'adresse manuelle et des aptitudes personnelles, a construit un microscope spécialement adapté à l'étude des métaux et d'un maniement particulièrement simple et rapide (fig. 12 et 13). Les réglages se réduisent ici à l'action de deux diaphragmes M et K et à la mise au

1. *Mittheilungen aus den Königl. Techn. Versuchsanstalten*, 1899, 73.

Digitized by Google

point. Ce microscope, d'une étude optique très remarquable, se distingue essentiellement des autres en ce que l'objectif O est renversé et regarde vers le haut; la section A est donc examinée par en dessous et repose directement sur la platine B qui est percée d'une ouverture. Cette disposition est commode pour suivre les progrès du polissage ou de l'attaque de la section; il suffit chaque fois de poser la surface polie de la préparation sur le support-platine et de l'y déplacer à la main. Pour la photographie, cependant les préparations ont généralement besoin d'un réglage horizontal plus parfait que l'on réalise par une suspension à la cardan. On se dispense enfin dans cette opération de la mise au point de l'image sur la glace dépolie; le châssis est placé au-dessous de l'appareil à une distance fixe de l'objectif établie une fois pour toutes (lorsque l'image est au point en regardant par l'oculaire, elle l'est également sur la plaque). On se prive de cette manière de la ressource de pouvoir prendre des photographies à grossissements variés avec le même objectif; il est vrai d'autre part que l'objectif travaillant à une distance constante de l'objet, la correction des aberrations peut être en principe beaucoup plus aisée.

(*A suivre.*)

SUR LES DIFFÉRENTS MODES DE PRÉPARATION DU CHLORURE CUIVREUX POUR LE DOSAGE DE L'OXYDE DE CARBONE

PAR M. RENÉ DUBOIS

Chimiste aux Usines de la Providence, à Charleroi.

Nous avons examiné parmi les différents modes de préparation du chlorure cuivreux préconisés par différents auteurs pour les analyses de gaz, ceux qui donnent une solution répondant le mieux aux deux conditions essentielles :

1° *Rapidité d'absorption ;* 2° *Maximum d'absorption.*

Nous ne voulons pas, dans cette communication, faire œuvre de critique, dès lors, nous ne citerons pas de nom d'auteur, nous donnerons simplement le résultat de nos essais personnels que chacun est libre de vérifier.

Quelques remarques faites depuis longtemps nous laissaient supposer que le dosage de l'oxyde de carbone dépend beaucoup de la façon de préparer la solution absorbante.

D'autre part, l'auteur d'une intéressante étude sur les analyses de gaz parue récemment[1], affirme qu'il ne peut doser l'oxyde de carbone qu'avec une approximation de 2 à 4 % en moins de la teneur réelle, et cela malgré 20 à 40 lectures successives. Les analyses faites sont donc fausses et l'auteur regrette qu'on ne connaisse pas encore de véritable dissolvant de l'oxyde de carbone. Ce sont ces motifs qui nous engagèrent à vérifier le bien-fondé de nos présomptions.

Nous trouvons, en effet, d'après nos essais, que certains résultats sont toujours trop faibles de 2 % et plus, malgré un grand nombre d'absorptions; mais nous pensons que le véritable dissolvant de l'oxyde de carbone désiré par l'auteur est tout trouvé dans la solution de *chlorure cuivreux acide* préparé en partant du *protochlorure précipité.*

Nous avons jusqu'à présent préparé cette solution (que nous désignerons comme solution type) de la façon suivante : dissoudre de la tournure de cuivre en excès dans HCl à l'ébullition; décanter dans un grand excès d'eau froide. On obtient ainsi un précipité blanc très dense de sous-chlorure de cuivre. Après avoir décanté l'eau, il suffit de dissoudre cette poudre blanche dans HCl et étendre ensuite avec de l'eau tout en laissant un assez fort degré d'acidité pour empêcher la reprécipitation. Ajouter une toile métallique en cuivre pour maintenir le sel de cuivre au minimum. On conserve cette solution à l'abri de l'air qui l'altère et de la lumière qui la noircit.

Il y a d'autres façons de la préparer: notamment en faisant bouillir de l'HCl avec du cuivre en excès et de l'oxyde de cuivre (CuO) jusqu'à ce que celui ci soit dissous; on filtre et on verse ensuite le tout dans un grand excès d'eau. Le protochlorure se précipite, etc.

On trouve aussi dans le commerce du protochlorure de cuivre en poudre qu'il suffit de dissoudre dans HCl très étendu et de conserver comme ci-dessus.

1. Nous supposons qu'il s'agit ici des études de M. WENCELIUS parues il y a peu de temps dans la *Revue*. Voyez *R. G. C.*, 1900, 4, 259, et 1901, 5, 13.

N. D. L. D.

Digitized by Google

Le tableau suivant résume nos essais avec les différentes solutions employées et le même gaz traité ensuite avec la solution type.

COMPOSITION DES SOLUTIONS ESSAYÉES.		CO^2	CO	Nombre d'absorptions jusqu'à refus pour CO.	En traitant ensuite le même gaz par la solution type jusqu'à refus. Restait à absorber CO.
Solution type.	A (R. D.).	11,1	37,4 — 11,1 = 26,3	5	
	B (R. D.).	9,5	37,5 — 9,5 = 28,0	3	
	E (R. D.).	11,5	38,4 — 11,5 = 26,9	5	
Solution I.					
1 partie H^2O } 1 partie HCl } Densité 1,10	A (C. D.).	10,7	pas d'absorption.		36,5 — 10,7 = 25,80
Chlorure cuivreux ammoniacal à saturation à froid	B (C. D.).	8,0	8,8 — 8 = 0,8	2	
Mis toile métallique de cuivre.....	E (R. D.).	12,0	37,8 — 12 = 25,8	6	39,2 — 37,8 = 1,40
Solution II. — Ammoniure de cuivre.					
1 vol. AzH^3. Densité 0,925.....	A (R. D.).	10,0	10,8 — 10 = 0,8	1re abs. puis pression.	36,7 — 10,9 = 25,80
			10,9 — 10 = 0,9	2e abs.	
1 vol. AzH^4Cl (sol. saturée à froid.	B (C. D.).	8,0	pas d'absorption.		
Avec copeaux de cuivre.....	E (C. D.).	11,2	17,8 — 11,2 = 6,60	3	33,8 — 17,8 = 16.00
Solution III. — Ammoniure de cuivre.					
Dissolution de cuivre dans: 2/3 sol. saturée de AzH^4Cl....	B (R. D.).	9,6	11,1 — 9,6 = 1,5	1re abs. puis pression.	37 — 11,5 = 25,50
			11,5 — 9,6 = 1,9	2e abs.	
1/3 AzH^3. Densité 0,925.....	B (R. D.).	9,0	11,0 — 9 = 2,0	—	33 — 11 = 22,00
Solution IV.					
Chlorure cuivreux ammoniacal à saturation dans l'eau sans HCl..	B (C. D.).	9,4	pas d'absorption.		36,8 — 9,4 = 27,40
Mis toile métallique de cuivre.....	E (C. D.).	11,8	38,4 — 11,8 = 26,6	3	41 — 38,4 = 2,60
Solution V.					
200 cc. H^2O saturée à chaud de chlorure cuivreux 200 cc. HCl (ppté).....	E (R. D.).	11,5	11,7 — 11,5 = 0,20		38,9 — 11,7 = 27,20
Mis toile métallique de cuivre....	E (R. D.).	10,5	36,7 — 10,5 = 26,2	6	39,4 — 36,7 = 2,70
	E (R. D.).	9,7	36,5 — 9,7 = 26,8	6	38,9 — 36,5 = 2,40

A et B. — 1re série d'essais faits 3 jours après la préparation des solutions.
E. — 2e — — — 15 — — —
B = (sur un autre gaz.)
Opérateurs: (C. D.), Carl Duvivier; (R. D.), René Dubois.

Nous avons opéré sur le gaz de haut fourneau qui nous permettait de ne pas doser l'oxygène à cause de sa quantité négligeable. Pour plus de facilité, nous avons employé la burette de Bunte.

Comme conclusion, nous ne savons au juste si les solutions 2 et 3 préparées longtemps à l'avance ne donneraient pas de meilleurs résultats que ceux que nous avons obtenus, mais dans les conditions de l'essai, elles sont à rejeter.

On remarquera, en outre, que les solutions 1, 4, 5 ne sont absorbantes qu'après avoir mis la toile métallique qui vient leur donner cette propriété, et non pas la régénérer comme certains le prétendent.

A cause de la grande quantité d'oxyde de carbone et les conditions de contact, cinq absorptions par notre solution type ont généralement été nécessaires, mais les deux dernières ne donnaient à la lecture qu'une différence de 1/2 % environ. Ce qui démontre que l'absorption se fait avec grande rapidité et d'une façon complète.

Charleroi, Mars 1902.

Digitized by Google

SUR L'EMPLOI DE DIVERS OXYDANTS

POUR

LA DESTRUCTION DE L'HYPOSULFITE DE SOUDE

PAR MM. LUMIÈRE FRÈRES
Fabricants de plaques et papiers photographiques à Lyon

ET SEYEWETZ
Sous-Directeur de l'Institut chimique de Lyon.

Diverses substances ont été préconisées pour détruire l'hyposulfite de soude et abréger les lavages auxquels on doit soumettre les plaques et papiers photographiques dans le but d'éliminer le fixateur.

Jusqu'ici l'emploi de ces substances de préférence aux autres oxydants n'avait été justifié que par des expériences très sommaires et par conséquent peu concluantes. Afin de rechercher quelles sont les substances les plus propres à l'élimination rapide de l'hyposulfite de soude nous avons examiné l'action des divers oxydants sur ce corps. Avec chacun d'eux nous avons étudié :

1° *La rapidité de l'oxydation de l'hyposulfite de soude.* — En faisant varier la concentration de la solution oxydante, on a pris d'une part 10cc. de solution d'oxydant à 1 °/₀ et d'autre part 2cc. de solution à 5 °/₀ et on a mélangé chacune d'elles avec 10cc. d'hyposulfite de soude décime normal. Dans les deux cas on a titré la quantité d'hyposulfite de soude oxydée au bout d'un même temps. On s'est servi pour cela d'une liqueur demi-décime normale d'iode que l'on a ajoutée dans le mélange d'oxydant et d'hyposulfite additionné d'amidon jusqu'à coloration bleue persistante [1].

2° *L'influence de l'excès d'oxydant sur la rapidité d'oxydation pour un même degré de dilution.* — On a fait agir comparativement des volumes variables d'une même solution oxydante, sur 10cc. d'hyposulfite de soude décime normal et on a titré comme précédemment la quantité d'hyposulfite oxydée, après le même temps.

3° *L'influence dans certains cas de la réaction acide, neutre ou alcaline du milieu.* — On a comparé les résultats du titrage avec la liqueur d'iode en l'utilisant en solution neutre, acide ou alcaline.

4° *L'action de l'oxydant sur l'image argentique.* — Les éliminateurs de l'hyposulfite de soude ne peuvent être utilisés pratiquement que s'ils sont sans action sur l'image argentique. Il est donc indispensable d'examiner quels sont les oxydants qui n'exercent pas cette action. Dans ce but, on a immergé pendant cinq minutes des images sur papier au citrate ainsi que des phototypes sur plaques au gélatino-bromure dans les solutions à expérimenter. On a fait varier la dilution de ces solutions depuis 1 °/₀ jusqu'à 1 °/₀₀. On a considéré cette dernière dilution comme une limite au delà de laquelle l'oxydation est trop lente pour permettre pratiquement l'élimination de l'hyposulfite de soude.

Les diverses substances que nous avons expérimentées sont les suivantes : *Eau iodée, eau bromée, acide iodique, iodates alcalins, hypochlorites, chlorates* et *perchlorates alcalins, persulfate d'ammoniaque, percarbonate de potasse, peroxyde de sodium, eau oxygénée, acide chromique*, et *bichromates alcalins, permanganate de potassium.*

Nous avons en outre recherché l'action des iodures et bromures alcalins (additionnés ou non de carbonates alcalins) préconisés également pour l'élimination de l'hyposulfite de soude, mais nous avons reconnu que cette action est nulle, comme on pouvait, du reste, le prévoir.

1° EAU IODÉE.

L'emploi de l'eau iodée comme éliminateur de l'hyposulfite de soude a été préconisé depuis fort longtemps par divers auteurs. Son action oxydante est immédiate, et l'hyposulfite, tout en décolorant l'iode se transforme, on le sait, en tétrathionate de soude.

L'iode oxydant instantanément l'hyposulfite de soude, quel que soit le degré de dilution de sa solution, serait un bon éliminateur s'il n'agissait pas sur l'image argentique ;

1. *Nota.* — Dans le cas où l'oxydant réagit lui-même sur la liqueur d'iode, on détermine par un essai préalable la quantité d'iode absorbée par un volume connu de la solution oxydante non additionnée d'hyposulfite de soude.

Si la solution est trop colorée, ou bien qu'un précipité (comme dans l'emploi du permanganate de potassium) masque la coloration bleue que donne l'iode libre avec l'amidon, on pourra facilement se rendre compte de la fin du titrage en faisant des touches avec la liqueur sur du papier amidonné.

Digitized by Google

mais il tend toujours à former de l'iodure d'argent. Nous avons constaté que, même très diluée (1 °/₀₀₀), la solution exerce une action manifeste sur les images sur papier au nitrate d'argent. Cet inconvénient doit faire rejeter l'emploi de l'eau iodée ; en outre, la formation du tétrathionate de soude permet d'avoir des doutes sur la stabilité du produit d'oxydation de l'hyposulfite.

2° Eau bromée.

L'eau bromée n'oxyde pas l'hyposulfite de soude aussi rapidement que l'eau iodée ; elle présente le même inconvénient par son action sur l'image argentique ; de plus elle a une odeur désagréable, et le brome a une action irritante sur les voies respiratoires. Son emploi est donc sans intérêt.

3° Acide iodique.

L'acide iodique oxyde instantanément l'hyposulfite de soude : tous ses éléments concourent en effet à cette oxydation. Son oxygène transforme l'hyposulfite en sulfate avec libération d'iode, ce dernier corps transforme en tétrathionate l'hyposulfite qui n'est pas entré en réaction, dans la première partie de l'oxydation, par défaut d'acide iodique.

Bien que douée d'un pouvoir oxydant considérable cette substance ne peut être utilisée pour éliminer l'hyposulfite de soude, elle a les mêmes inconvénients que l'iode, puisque ce corps est libéré immédiatement dans la première phase de l'oxydation.

4° Iodates alcalins.

On pourrait croire *a priori* que les iodates se comportent comme l'acide iodique ; mais nous avons reconnu qu'ils n'exercent aucune action oxydante sur l'hyposulfite de soude à la température ordinaire.

5° Chlorates et perchlorates.

Les chlorates et perchlorates ne possèdent pas, d'après nos essais, la propriété d'oxyder à froid l'hyposulfite de soude. Ils sont donc sans intérêt pour cette étude.

6° Hypochlorites.

Les hypochlorites alcalins exercent une action oxydante assez rapide sur l'hyposulfite de soude, ils agissent plus rapidement que les alcalins terreux. Dans aucun cas l'action n'est immédiate : elle est d'autant plus rapide que la solution d'hypochlorite est plus concentrée. La rapidité d'oxydation décroît très rapidement lorsqu'on dilue la solution. Les hypochlorites attaquent très fortement l'image argentique, ainsi que la gélatine, et avec une solution très diluée, cette action est encore manifeste pour les papiers au citrate d'argent. Les hypochlorites ne peuvent donc pas être utilisés pour éliminer l'hyposulfite de soude.

7° Peroxyde de sodium.

Le peroxyde de sodium même en solution concentrée oxyde assez lentement l'hyposulfite de soude.

Néanmoins, la rapidité de l'oxydation est proportionnelle à la concentration de la solution. En raison de sa causticité ce corps attaque la gélatine, or pour pouvoir détruire l'hyposulfite, il doit être utilisé à un degré de concentration tel qu'il exerce son action désorganisante sur la gélatine des papiers. Il ne peut donc être employé pratiquement pour éliminer l'hyposulfite de soude.

8° Eau oxygénée.

L'eau oxygénée, même en solution étendue, oxyde rapidement l'hyposulfite de soude. Cet oxydant n'attaque nullement l'image, et il n'exerce pas d'action destructive sur la gélatine comme le peroxyde de sodium. Il constitue donc un excellent éliminateur. Mais son emploi pratique présente divers inconvénients. La solution aqueuse commerciale d'eau oxygénée ne renferme en effet sous un grand volume qu'une petite quantité d'oxygène actif. De plus cette solution manque de stabilité.

9° Acide chromique et bichromate de potasse.

L'acide chromique et le bichromate de potassium additionnés d'acide sulfurique oxydent très rapidement l'hyposulfite de soude. Avec l'acide chromique, la réaction a lieu sans précipitation d'oxyde de chrome, il se forme peut-être du chromate et du sulfate ba-

Digitized by Google

sique de sesquioxyde de chrome. Le sesquioxyde de chrome se précipite pourtant quand on fait bouillir la liqueur. Le chromate neutre de potassium ne paraît pas exercer d'action oxydante appréciable sur l'hyposulfite de soude, quant aux bichromates, ils oxydent l'hyposulfite assez lentement.

L'acide chromique ou les bichromates additionnés d'acide sulfurique ne peuvent être utilisés comme éliminateurs de l'hyposulfite de soude, car en solution même très étendue, ils attaquent l'image argentique. En l'absence d'acide sulfurique, les bichromates sont sans action sur l'image. Ils pourraient donc être utilisés comme éliminateurs de l'hyposulfite mais leur action oxydante n'est pas suffisamment rapide.

10° Permanganate de potassium.

L'oxydation de l'hyposulfite de soude par le permanganate de potassium neutre se fait instantanément avec précipitation d'oxyde de manganèse. En liqueur sulfurique, le permanganate transforme immédiatement l'acide hyposulfureux en un mélange d'acide sulfurique et d'acide dithionique. En liqueur alcaline, il se produit également une oxydation très rapide.

Malgré ses propriétés oxydantes énergiques, le permanganate en solution neutre, acide ou alcaline, ne peut être pratiquement utilisé pour éliminer l'hyposulfite de soude, car sa solution, même très diluée, exerce toujours une action très manifeste sur l'image argentique.

11° Percarbonate de potassium.

L'action oxydante du percarbonate de potassium sur l'hyposulfite de soude est assez énergique. Elle se produit rapidement, mais l'oxygène du percarbonate n'agit sensiblement que pendant la durée de dissolution, car ce corps instable se décompose avec dégagement d'oxygène dès qu'il est dissous dans l'eau. Le percarbonate de potassium peut donc constituer un bon éliminateur de l'hyposulfite de soude, mais son utilisation présente quelques inconvénients pratiques. En effet, il faut le dissoudre pendant qu'on l'emploie, autrement il devient très rapidement inactif, puisqu'il perd son oxygène. On ne peut donc pas préparer ses solutions à l'avance. Le produit solide lui-même ne se conserve que s'il est rigoureusement à l'abri de l'humidité. De plus il est d'un prix assez élevé.

12° Persulfate d'ammoniaque.

La solution de persulfate d'ammoniaque oxyde assez rapidement l'hyposulfite de soude. La rapidité de l'oxydation croît notablement avec la quantité de persulfate employée, mais elle varie peu avec le degré de concentration de la solution. Le persulfate d'ammoniaque commercial attaque l'image argentique. On devrait donc, *a priori*, éviter de l'employer comme éliminateur de l'hyposulfite de soude. Nous avons constaté que cette propriété ne se manifeste qu'en présence d'une petite quantité d'acide libre. Si l'on neutralise rigoureusement par un alcali la solution de persulfate d'ammoniaque, celle-ci n'attaque plus l'image. On peut seulement constater, après un contact prolongé avec la solution de persulfate, un léger renforcement de l'image : il est dû à la formation d'oxyde d'argent qui constitue l'image primitive. On peut, du reste, à ce moment affaiblir l'image, non seulement en acidulant la liqueur, mais aussi en l'additionnant d'ammoniaque, qui dissout l'oxyde d'argent. Ce dernier se reforme sous l'action du persulfate, et se dissout à nouveau dans l'ammoniaque; on affaiblit ainsi l'image comme avec un affaiblisseur ordinaire.

Comme le produit commercial renferme toujours de l'acide libre, nous avons cherché à en neutraliser l'action par l'introduction de substances à réaction alcaline et en quantités variables suivant la proportion d'acide libre. Parmi ces substances, citons :

Les *carbonates* et *bicarbonates*, *phosphates alcalins*, *bi* et *tribasiques*, le *borax*, le *tungstate de soude*, les *citrates alcalins bi* et *tribasiques*.

Il est à remarquer que plusieurs de ces corps, quand on les mélange au persulfate, dégagent de l'ammoniaque, qui nuit à la conservation du persulfate. Ces mélanges convenablement choisis, peuvent donc constituer de très bons éliminateurs de l'hyposulfite de soude.

Conclusions.

Il résulte donc des essais précédents, que les oxydants qui peuvent être utilisés le plus efficacement comme éliminateurs de l'hyposulfite de soude sont :

L'eau oxygénée, le percarbonate de potassium et le persulfate d'ammoniaque commercial exactement neutralisé ou mélangé à diverses substances à réaction alcaline.

Digitized by Google

L'emploi des deux premières substances présente, comme nous l'avons vu, divers inconvénients d'ordre pratique. On peut donc considérer que le persulfate d'ammoniaque convenablement utilisé constitue un éliminateur d'hyposulfite de soude d'un emploi très pratique [1]. Aussi avons-nous déterminé dans quelles proportions l'on peut avec ces substances réduire la durée du lavage des plaques et des papiers photographiques, pour obtenir une élimination suffisante de l'hyposulfite de soude.

ELIMINATION DE L'HYPOSULFITE DE SOUDE DES PAPIERS.

Lavage des papiers. — Au sortir du fixateur on lave les papiers pendant 2 minutes environ à l'eau courante en les tenant constamment en mouvement. On retire les épreuves de l'eau, on les met en tas dans une cuvette, puis on les presse fortement avec la main pour exprimer le liquide retenu par le papier. On place ensuite les épreuves pendant 5 minutes dans la solution d'oxydant à 1 % en employant 50cc. de liquide pour une épreuve 9 × 12. On retire enfin les épreuves du bain oxydant puis on les lave 2 minutes à l'eau courante. Dans ces conditions le liquide d'égouttage recueilli lorsqu'on retire les épreuves de l'eau ne donne plus sensiblement la réaction de l'hyposulfite de soude (action sur le nitrate d'argent) et nous avons constaté que cette réaction est d'une sensibilité telle qu'elle permet de déceler la présence de 1cc. d'hyposulfite dans 1 m. cube d'eau. L'élimination de l'hyposulfite est suffisante.

Lavage des plaques. — Le traitement des plaques est encore plus simple que celui des papiers. En sortant les plaques du fixateur on les lave 2 minutes à l'eau courante puis on les place dans une cuvette renfermant 100cc. de solution oxydante à 10gr. par litre où on les laisse 5 minutes environ.

On lave finalement les clichés encore 2 minutes à l'eau courante puis on fait sécher.

Lyon, Mai 1902.

BIBLIOGRAPHIE

Tableaux synoptiques pour l'examen bactériologique de l'eau; P. GOUPIL, pharmacien de 1re classe. 1 vol. in-16 carré de 72 pages avec 14 figures, cartonné, 1 fr. 50. Lib. J.-B. Baillière et Fils, Paris (1902).

Le chimiste ou le pharmacien qui fait une analyse n'a pas le temps de lire de longues descriptions : la collection de *Tableaux synoptiques* dont la librairie J.-B. Baillière et fils a entrepris la publication, leur rendra les plus grands services et est appelée à devenir le *vade-mecum* de tous les laboratoires.

La collection comprend 10 volumes : les *Tableaux synoptiques pour l'analyse des urines* de M. DREVET, les *Tableaux synoptiques pour l'analyse des engrais, — des vins, de la bière, du cidre et du vinaigre, — du lait, du beurre et du fromage, — l'analyse chimique de l'eau, — l'examen bactériologique de l'eau* par M. GOUPIL, *les Tableaux synoptiques pour l'examen et l'analyse des conserves alimentaires, — des tissus et fibres textiles, — des farines*, par M. MANGET, enfin les *Tableaux synoptiques de bactériologie médicale*, par M. DUPONT. Voici un aperçu des matières traitées dans les *Tableaux synoptiques pour l'examen bactériologique de l'eau,* qui viennent de paraître :

I. Généralités. — I. Instruments. — II. Appareils pour la stérilisation et les cultures. — III. Matières colorantes. — IV. Produits chimiques et solutions accessoires. — V. Précautions à prendre. — VI. Préparation des milieux de culture. — VII. Prise d'échantillons et transport.

II. Marche générale de l'analyse bactériologique. — I. Ensemencement de milieux. — II. Numération des germes aérobies. — III. Détermination des germes aérobies. — IV. Caractères du micrococcus ou bacillus prodigiosus. — V. Caractères du micrococcus pyogenes aureus. — VI. Caractères du bacillus fluorescens liquefaciens. — VII. Caractères du bacillus pyocyaneus. — VIII. Caractères du bacillus violaceus. — IX. Caractères du bacillus fluorescens putridus. — X. Caractères du micrococcus albus. — XI. Caractères du proteus vulgaris. — XII. Recherche du bacillus coli et du bacille typhique.

III. L'eau potable.

Cette collection de *Tableaux synoptiques,* d'un format portatif, illustrée de figures, se présente sous un cartonnage élégant et ne coûte que 1 fr. 50 par volume. L'utilité de

1. C'est l'un de ces mélanges auquel nous avons donné le nom de « Thioxydant-Lumière » que nous avons mis récemment dans le commerce.

Digitized by Google

cette collection, si bien comprise comme fond et comme forme, son bon marché inusité, lui assurent un grand succès. — *X.*

L'industrie des acides minéraux; Léon Guillet, Ingénieur des Arts et Manufactures, licencié ès Sciences, Professeur de Technologie chimique au Collège libre des Sciences sociales. — Petit in-8, avec 24 figures, 2 fr. 50 c. (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire.*) Paris (S. M.)

Le domaine des industries chimiques est devenu si vaste, depuis quelques années, que les études spéciales sont d'une nécessité absolue.

Celle qui fait l'objet du volume de M. Guillet a trait à l'industrie des acides minéraux; elle embrasse donc la fabrication des trois acides sulfurique, azotique et chlorhydrique, ainsi que la préparation des composés qui, bien qu'ayant une moindre importance, trouvent dans des applications, la plupart de date récente, d'importants débouchés.

L'auteur, qui a présenté au Congrès de Chimie appliquée de 1900, un Rapport très remarqué sur l'état actuel des industries chimiques en France, semblait tout désigné pour écrire ce livre : en effet, il ne s'est pas contenté de décrire d'une façon précise les divers modes de fabrication des acides, en insistant sur les méthodes récentes (fabrication de l'anhydride sulfurique; procédés Valentiner, Guttmann-Rohrmann et Uebel pour l'acide azotique; préparation des acides sulfureux et carbonique liquides etc.); mais il a insisté sur le côté économique de la question, donnant des prix de revient détaillés et décrivant l'état économique de ces fabrications dans les différents pays (production, exportations et importations). Enfin, pour chaque produit, M. Guillet étudie la variation du prix de vente, les frais de transport ainsi que les régimes douaniers.

C'est la première fois que semblable publication est faite ; aussi ce livre est-il appelé à rendre de réels services, non seulement aux ingénieurs et aux chimistes qui s'occupent de la fabrication des acides minéraux, mais encore à tous ceux que le commerce des produits chimiques intéresse.

Tous y puiseront des renseignements utiles et inédits. — *X.*

Thermodynamique et Chimie; P. Duhem, correspondant de l'Institut, professeur de Physique théorique à l'Université de Bordeaux; 1 vol. in-8, libr. Hermann, Paris. (1902.)

L'ouvrage que nous offre, aujourd'hui, la librairie Hermann, sous la signature du professeur P. Duhem, est l'un des livres les plus précieux, dont la littérature chimique se soit enrichie depuis longtemps; déjà nous possédions, de M. Duhem, un traité de *Mécanique chimique*, bien digne de la réputation de son auteur; mais, l'exposé de la mécanique chimique, tel qu'on le trouve dans cet important traité, est trop compliqué pour le simple chimiste, et les ouvrages de M. Duhem demandent, pour leur compréhension, des connaissances mathématiques supérieures.

Après avoir écrit pour les savants, M. Duhem a pensé aux humbles, à ceux qu'intéressent surtout les faits matériels et d'application immédiate, et que les exigences de la vie tiennent éloignés des conceptions théoriques; il a pensé que ceux-ci méritaient un peu qu'on s'intéressât à eux; son ouvrage : *Thermodynamique et Chimie*, est spécialement écrit pour les chimistes, et l'auteur n'a pas supposé à ses lecteurs d'autres connaissances mathématiques que celles qui sont à la base de tout renseignement scientifique.

Rappellerai-je l'importance de cette branche nouvelle de la Chimie, la chimie physique, dont la mécanique chimique est l'un des plus intéressants chapitres? La mécanique a cessé d'être l'ultime explication du monde inorganique; ce n'est plus qu'un chapitre d'une discipline générale qui régit toutes les transformations de la matière brute, dont on connaît, aujourd'hui, la nature et l'essence, mais dont il reste à coordonner les lois, au moyen d'un petit nombre de postulats fondamentaux.

Le but de M. Duhem n'a pas été de résumer et de condenser, en quelques pages, la thermodynamique tout entière; mais il a voulu en présenter les principes sous un aspect nouveau, ayant quelque chose de chimique, en les dégageant des formules qui les accompagnent habituellement.

« Les lois formulées par la thermodynamique imposent un ordre rationnel aux chapitres les plus confus de la Chimie; les règles nettes, simples, peu nombreuses, débrouillent ce qui n'était qu'un chaos; les circonstances dans lesquelles se produisent les diverses réactions, les conditions qui les arrêtent et assurent l'équilibre chimique, sont fixées par des théorèmes d'une précision géométrique. »

La thermodynamique est un des plus précieux auxiliaires du chimiste: elle lui donne des règles simples, nettes et aisées à manier, qui lui servent de fil conducteur dans l'effroyable dédale de faits chimiques déjà connus; elle lui marque, exactement, en chaque réaction, les conditions variables dont il peut disposer, et les circonstances essentielles qu'il est tenu de déterminer.

C'est ce que M. Duhem a cherché à montrer et il y est parvenu, grâce à une connaissance parfaite du sujet, et à une langue vigoureuse et claire. Chaque loi, chaque règle, est accompagnée de nombreux exemples

Digitized by Google

qui mettent en évidence, et son importance, et sa fécondité. Mais il ne s'en est pas tenu là ; il n'a pas voulu énoncer des principes et des lois sans donner les titres dont ils se réclament, les sources d'où découle leur autorité, et on ne saurait que l'en féliciter, « car celui qui ne sait d'où vient une règle, » risque de l'employer en des cas où son » usage est proscrit, et de trouver, en elle, » non point un guide sûr, mais une conseil- » lère d'erreur ».

L'ouvrage de M. Duhem est divisé en vingt leçons. Les premières leçons (de I à IV) sont consacrées à l'examen des idées premières de la thermodynamique ; cet exposé est fait en une langue claire et sobre, et l'auteur n'a supposé à son lecteur aucune connaissance mathématique ou physique, qui ne figure explicitement au programme des divers baccalauréats. Puis, après cet examen, M. Duhem aborde les lois de la *Statique* et de la *Dynamique chimique ;* ici, les applications les plus récentes de la thermodynamique à la Chimie, trouvent une large place. La *loi des phases*, qui est devenue, avec les Van der Waals, les Backhuis Roozeboom, les van't Hoff, l'une des règles directrices les plus précieuses de la Chimie moderne, et les règles relatives à l'*état critique*, sont exposées dans tous leurs détails, et ce n'est que justice. Il est inutile de rappeler, en effet, l'importance des recherches expérimentales auxquelles ces deux lois ont conduit les savants de la grande Ecole hollandaise. Nul ne doit ignorer l'importance de ces lois, ni la clarté considérable qu'elles ont jetée sur les phénomènes d'équilibre chimique dont la complexité allait toujours croissant.

Cet exposé est trop modeste, mais comment résumer une œuvre aussi parfaite ? Je dirai qu'elle a un caractère hautement utilitaire et que, par l'originalité de son exposition, M. Duhem en a fait une œuvre vraiment personnelle.

L'étude de l'œuvre de M. Duhem s'impose comme couronnement aux études chimiques les plus sommaires : c'est le plus bel éloge qu'on en puisse faire.

M.-Emm. Pozzi-Escot,
Chimiste du Laboratoire de Recherches Scientifiques et Industrielles de M. Georges Jacquemin, à Malzéville.

Oxydation des alcools par l'action de contact; J.-A. Trillat, Directeur du service d'analyses à l'Institut Pasteur. In-8°, 208 p. C. Naud, éditeur, 3, rue Racine, Paris. Broché 5 francs. (1902)

Cet ouvrage est l'exposé du commencement d'une série d'importants travaux sur l'action de contact. Ce travail donne les résultats obtenus dans la série des alcools : 1° par l'action d'une spirale de platine incandescente sur les alcools de la série grasse et de la série aromatique ; 2° par l'étude et la détermination des premiers termes qui en résultent et des conditions qui régissent leur formation.

L'auteur débute par un historique des phénomènes catalytiques et action de contact avec un résumé des principales théories. Puis il donne les conditions d'établissement d'un appareil d'étude, avec une description d'un appareil nouveau, dont l'amorçage se fait électriquement.

Tous les alcools subissent l'influence de l'action oxydante de la spirale de platine ; l'alcool primaire donnant l'aldéhyde corresp., l'alcool secondaire, une cétone ; l'alcool tertiaire une cétone inférieure et l'aldéhyde formique, avec les alcools plurivalents ou non saturés, l'action est complexe.

M. J.-A. Trillat fait ressortir dans le cours de ce travail, l'analogie entre le processus d'oxydation de la nature et celui qu'il étudie. (*Ad. J.*)

Comptes rendus de la Convention internationale des acétylénistes, tenue les 21 et 22 octobre 1901 sous la Présidence d'honneur de M. le général Sebert, membre de l'Institut, et la Présidence de M E. Pichon, Président de l'Union française des Acétylénistes, publiés sous la direction de M. P. Rosemberg. Société des Publications scientifiques et Industrielles, éditeur. Volume de 102 p. in-8°. Paris. (1902.)

Ces comptes rendus renferment entre autres documents, l'historique et le but de l'Union Française des Acétylénistes, diverses études et vœux sur la création d'un Comité International, la réglementation de l'Acétylène, la création du bureau de contrôle des installations et d'un Laboratoire Central d'Essais et enfin diverses communications d'ordre scientifique.

Quelques réflexions sur la mécanique, suivies d'une **Première leçon de dynamique** ; Emile Picard, membre de l'Institut, in-8°, 56 p. lib. Gauthier-Villars. Paris. (1902.)

A la suite d'un rapport général sur les Sciences à propos de l'Exposition de 1900, au point de vue général et philosophique, M. Emile Picard a dû consacrer un chapitre aux principes de la mécanique et de l'Energétique. C'est ce chapitre qui forme la base de la publication que nous présentons. M. Picard y a ajouté la première Leçon de dynamique de son cours de mécanique générale. (*Ad. J.*)

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF.

Digitized by Google

LA CORRESPONDANCE

ENTRE

J. BERZÉLIUS ET F. WOEHLER

PAR M. ALBERT GRANGER

Docteur ès Sciences.

Dans l'été de 1823, le 17 juillet, WÖHLER écrivait à BERZÉLIUS pour lui demander de vouloir bien le recevoir dans son laboratoire. WÖHLER, alors âgé de 23 ans, avait déjà publié cinq mémoires de chimie [1]. « J'avais eu d'abord l'intention de devenir médecin, écrit-il, » et de ce côté je n'ai encore fait que suivre le cours ordinaire de médecine, mais je me » décide à céder au fort penchant qui m'entraîne vers les sciences naturelles et sur- » tout vers la chimie dont j'ai fait choix comme sujet d'étude et de travail pour l'a- » venir. Encouragé par les conseils de M. L. GMELIN, sous la direction duquel j'ai fait » de la chimie jusqu'à présent, je me permets de vous demander si vous pouvez me » procurer le bonheur de pouvoir travailler dans votre laboratoire l'hiver prochain. La » bienveillante considération dont vous avez honoré mes travaux de débutant [2] m'a amené » à faire de suite cette démarche car je la considère comme pouvant servir d'entrée en » matière et de recommandation auprès de vous pour une personne qui, sans cela, vous » serait totalement inconnue.

» J'espère d'ici peu passer mon examen de médecine et je serai prêt, dès la récep- » tion de votre réponse favorable, à partir pour Stockholm.

» Comme vous le savez la fin de la saison n'est pas un moment agréable pour la tra- » versée, aussi laissez-moi prendre la liberté de vous prier de me faire le plaisir de re- » cevoir bientôt votre acceptation. »

Quelques jours après, le 1er août, c'est-à-dire presque aussitôt après la réception de la demande de WÖHLER, BERZÉLIUS répondait : « Celui qui a étudié la chimie sous la direc- » tion de M. Léopold GMELIN trouvera certainement peu à apprendre avec moi. Cette » remarque une fois faite, je ne veux pas me priver du plaisir de faire votre connaissance » et je vous accepte cordialement comme camarade d'études. Je désire seulement que vous » ne fassiez pas savoir que votre voyage à Stockholm a été décidé entre nous d'un commun » accord, parce que j'ai donné une réponse négative à deux autres jeunes gens que j'avais » tout lieu de considérer comme commençants ou désireux de se faire valoir par des études » faites à l'étranger.

» Vous pouvez venir quand vous voudrez. Probablement que vous ne serez prêt que » vers la fin de septembre. Je fais un petit voyage en août et septembre pour conduire le » professeur MITSCHERLICH chez un ami commun, chimiste à Schonen, et je ne serai de » retour que dans la dernière moitié de septembre.

» Ayez la bonté de présenter mes respects à M. le conseiller aulique GMELIN.

» Votre bien dévoué, J. BERZÉLIUS. »

WÖHLER, au reçu de cette lettre, fut au comble de la joie. Il fit rapidement ses préparatifs pour Stockholm et se rendit chez BERZÉLIUS. Son séjour en Suède dura une année environ et quand il quitta BERZÉLIUS il s'était établi entre le maître et l'élève des rapports d'amitié qui se conservèrent par un échange de lettres qui dura jusqu'à la mort du chimiste suédois.

La correspondance de ces deux chimistes est très considérable. Elle commence aussitôt après le départ de WÖHLER de Stockholm, la première lettre de WÖHLER est datée d'Helsingborg, 25 septembre 1824, et la seconde de Lübeck, 8 octobre 1824. WÖHLER regagne Francfort-sur-le-Mein, sa ville natale, et dès ce moment l'échange de lettres prend un caractère nettement chimique. Quelques lignes du début sont bien consacrées à des détails étrangers à la chimie, tels que des compliments ou des renseignements sur des amis

1. Ces mémoires ont pour titres :
Sur le sélénium contenu dans un fossile de la Bohême (*Annales de* GILBERT, 69, 264) ;
Sur quelques combinaisons du cyanogène (*ibid.*, 271) ;
Sur l'acide particulier qui prend naissance quand le cyanogène réagit sur les alcalis (*id*, 71, 95).
Formation d'acide cyanique par voie sèche et recherches sur l'acide cyanique et ses sels (*id.*, 73, 157).
Sur l'urine (*Tiedemann's Zeitschrift für Physiologie ;* 1, 125.)

2. Les deux premiers travaux de recherches de WÖHLER avaient été cités par BERZÉLIUS dans le *Jahresbericht über die Fortschritte der physischen Wissenschaften de* 1823.

Digitized by Google

communs, mais rapidement le sujet principal est abordé et chacun fait part de ses travaux à son correspondant en même temps que des travaux entrepris par les contemporains. Les appréciations contenues dans les lettres ne sont pas toujours des plus indulgentes ou des plus flatteuses. Ainsi en 1828 BERZÉLIUS écrivait à WÖHLER à propos des idées exposées par DUMAS sur la constitution des éthers. « Ses idées d'alcool carbonique et d'éther carbonique » dans les sucres peuvent être assez bonnes pour les Français ; en tous les cas cela est in- » génieux, peut-être même possible mais autant seulement que le permettent les propriétés » relatives des éléments. [1] »

A la fin de l'année WÖHLER a quitté Francfort pour Heidelberg où il retrouve GMELIN. Une demande est adressée à WÖHLER par l'Ecole des Métiers (Gewerbeschule) de Berlin pour le prier de venir y professer ; indécis au début, il se décide à accepter la situation qui lui est offerte sous l'impulsion de GMELIN.

L'année suivante WÖHLER s'installe à Berlin, il trouve MITSCHERLICH et POGGENDORFF en rapports très tendus. Leur manière de voir différente au sujet des journaux scientifiques est la cause du conflit. MITSCHERLICH trouve mal rédigées les *Annales de* POGGENDORFF et pense que chaque publication devrait avoir son rédacteur propre ; du reste ce savant a un plan de journal de Chimie et de Physique qui, s'il vient à être réalisé, renversera de fond en comble la publication de POGGENDORFF. MITSCHERLICH renonça à ce projet un peu plus tard ; sa résolution est peut-être due un peu aux réflexions de BERZÉLIUS sur ce sujet.

WÖHLER se trouve à Berlin avec une grosse besogne à accomplir ; en même temps qu'il remplit ses fonctions à la *Gewerbeschule* et qu'il poursuit ses travaux de recherches, sa connaissance de la langue suédoise est mise à contribution pour la traduction du *Jahresbericht de* BERZÉLIUS, de la *Minéralogie géographique d'*HISINGERS et de la nouvelle édition du *Traité de Chimie de* BERZÉLIUS.

L'analyse de la Correspondance va nous donner un aperçu général des travaux des deux chimistes et des événements importants qui signalèrent leur existence.

1825. — BERZÉLIUS poursuit ses recherches sur les fluorures. WÖHLER décrit les phénomènes que présente le palladium quand on le porte dans la flamme d'une lampe à alcool. Il renouvelle ses analyses de l'acide cyanique et trouve une méthode de séparation de l'arsenic d'avec le cobalt et le nickel. L'étude de la mellite l'occupe également. BERZÉLIUS commence son travail sur le molybdène et sur les sulfo-sels.

1826. — BERZÉLIUS continue ses recherches sur les sulfo-sels ; en collaboration avec ENGELHART il découvre l'acide métaphosphorique. WÖHLER analyse le pyrochlore, prépare un sulfure double de cuivre et de potassium et obtient quelques chlorures en employant le procédé d'OERSTEDT (calcination des oxydes mélangés avec du charbon dans un courant de chlore). Il ne perd pas de vue la mellite et étudie aussi le chlorure d'iode.

1827. — Le fluorure de manganèse, puis un peu plus tard l'aluminium, sont préparés par WÖHLER. Les métaux de la mine de platine sont examinés par BERZÉLIUS.

1828. — BERZÉLIUS est toujours occupé par ses expériences relatives aux métaux du platine. Il détermine à nouveau les poids atomiques du brome et de l'iode. WÖHLER obtient les chlorures d'yttrium et de glucinium. Il fait la synthèse de l'urée.

1829. — Dans certaines variétés de pyromorphite, de provenance mexicaine, WÖHLER a soupçonné un nouvel élément, aussi effectue-t-il un certain nombre d'analyses de ces minéraux. BERZÉLIUS recommence des déterminations du poids atomique du manganèse. Il isole la thorine. L'urée et l'acide cyanique sont le sujet de nouvelles recherches de la part de WÖHLER.

1830. — Le mariage de WÖHLER avec sa cousine Franziska WÖHLER et la publication de la partie organique du *Traité de Chimie de* BERZÉLIUS ralentissent un peu la production en matière de faits nouveaux intéressant la chimie.

1831. — BERZÉLIUS étudie le vanadium, découvert l'année précédente par SEFSTRÖM, puis le tellure. WÖHLER est attiré par la chimie organique. Le choléra qui sévit à Berlin l'amène à quitter cette ville. Il se rend à Giessen où il rencontre LIEBIG.

1832. — Cette année est particulièrement triste pour WÖHLER, car il perd sa femme. Cette épreuve n'abat pas son énergie. Il avait signalé au début de l'année l'action de l'acide sulfurique sur la naphtaline. Après le malheur qui l'a frappé il publie une étude sur le dimorphisme de l'acide arsénieux. Avec LIEBIG, il fait un travail sur l'essence d'amandes amères, puis sur le phospham. Cette même année BERZÉLIUS continue ses recherches sur le tellure, puis il analyse l'acide nitrique.

1833. — WÖHLER s'occupe d'une nouvelle préparation du permanganate de potassium, puis du traitement des résidus de platine. BERZÉLIUS examine l'osmiure d'iridium, puis l'action de la chaleur sur l'acide citrique.

1. Allusion aux conclusions du travail publié par DUMAS et BOULLAY fils sur la constitution des éthers. — *A. ch.*, 1828, [2]. Janvier.

Digitized by Google

1834. — Second mariage de WÖHLER. BERZÉLIUS analyse des météorites; il modifie son opinion sur le pourpre d'or.

1835. — BERZÉLIUS vient à Paris et donne son opinion sur les chimistes qu'il visite. Il retrouve à Bonn, WÖHLER qui revient de Londres.

1836. — BERZÉLIUS se marie. Il s'occupe de l'analyse du fer et étudie la garance. WÖHLER continue ses travaux de chimie organique avec LIEBIG.

1837. — BERZÉLIUS cherche la nature des matières colorant les feuilles et les fruits rouges; il examine l'acide sulfonaphtalique. WÖHLER fait des observations sur les combinaisons de l'oxyde d'argent avec les oxydes de plomb et de manganèse.

1838. — Recherches de LIEBIG et WÖHLER sur l'acide urique. La bile et l'action de la chaleur sur les sels organiques font l'objet des travaux de la part de BERZÉLIUS. Ce même savant examine la chlorophylle.

1839. — WÖHLER reprend l'étude de la mellite. Il fait des expériences sur la manière dont se comportent divers corps, à haute température et sous pression, en présence de l'eau. Il étudie aussi l'acide tantalique. BERZÉLIUS s'occupe de la bile.

1840. — Le tellure-éthyle est découvert par WÖHLER, qui continue à s'occuper de chimie organique. BERZÉLIUS se livre à des recherches analytiques.

1841-1848. — A partir de l'année 1841, la correspondance est plus chargée d'observations sur les travaux des contemporains. BERZÉLIUS a son temps pris par la publication d'une nouvelle édition de son *Traité de Chimie*, et par la revision de poids atomiques. Il discute aussi avec WÖHLER certains travaux et certaines idées. WÖHLER continue à entretenir BERZÉLIUS de ses découvertes jusqu'à la fin de 1847 où BERZÉLIUS tombe malade. Le mal va en empirant, et en 1848, c'est SVANBERG qui correspond avec WÖHLER et lui envoie des nouvelles du malade. BERZÉLIUS s'éteint le 7 août 1848, à l'âge de 69 ans.

Une sincère affection a toujours régné entre ces deux chimistes. Elle débuta à Stockholm quand WÖHLER fut l'élève de BERZÉLIUS et elle se développa au point qu'en 1835, au moment où BERZÉLIUS revenait de Paris, les distances qui avaient toujours été observées entre le maître et l'élève disparaissent subitement. BERZÉLIUS fait un court séjour chez WÖHLER et à partir de ce jour ces deux savants se tutoient dans leurs lettres.

Le style de cette correspondance n'a rien d'ampoulé, au contraire, la plaisanterie n'en est pas bannie.

Ainsi, en narrant son retour de Suède en compagnie d'Alexandre et d'Adolphe BRONGNIART, WÖHLER fait gaîment allusion à certains ennuis qu'ont éprouvés ses compagnons. Plus loin (lettre datée du 23 août 1825) WÖHLER apprécie librement la manière dont lui-même parle le suédois. BERZÉLIUS ne craint pas de son côté de se laisser aller à son humeur du moment; ainsi (lettre du 9 juillet 1830) il écrit à WÖHLER que LIEBIG a pour devise « vite et médiocre » et qu'un travail qu'il vient de publier mériterait des coups sur les doigts (*hand-plagga*). A l'appui de son dire, il a dessiné une main armée d'une verge qui frappe le creux d'une autre main tendue.

La partie la plus intéressante de cette correspondance ne réside évidemment pas dans les échanges affectueux et les témoignages que les deux auteurs s'adressent à propos des événements qui traversent le cours de leur existence. L'intérêt réside surtout dans leurs discussions scientifiques et dans leur manière de comprendre la chimie. BERZÉLIUS est un grand critique et j'ai déjà dit qu'il avait souvent une manière très carrée d'exprimer sa pensée. LIEBIG, qui se lia intimement avec WÖHLER, ne fut pas à l'abri d'appréciations sévères comme nous venons de le voir. Dès 1839, un antagonisme se dessine entre BERZÉLIUS et LIEBIG et il va en s'accentuant à mesure que les années s'écoulent, si bien que WÖHLER prie BERZÉLIUS d'atténuer certaines phrases, concernant les travaux de LIEBIG et insérées dans le *Jahresbericht*. La démarche de WÖHLER fut vaine et BERZÉLIUS mourut sans avoir accédé au désir de son ami.

La correspondance échangée entre WÖHLER et BERZÉLIUS a été conservée. Les lettres de WÖHLER avaient été données par la veuve de BERZÉLIUS à l'Académie des Sciences de Suède et celles de BERZÉLIUS avaient été confiées à la même institution par WÖHLER lui-même à la condition de rester secrètes jusqu'en 1900. A l'occasion du centenaire de WÖHLER cette correspondance a été classée et publiée par M. O. WALLACH. Les lettres de BERZÉLIUS, écrites en suédois pour la plupart, ont été traduites en allemand. C'est à ce recueil que nous avons emprunté les quelques détails donnés plus haut; nous espérons que cet aperçu rapide donnera à quelques lecteurs de la *Revue* l'idée de parcourir cet ouvrage [1].

Paris, Juin 1902.

1. *Briefwechsel zwischen* J. BERZÉLIUS *und* F. WÖHLER herausgegeben von O. WALLACH; 2 vol. in-16 formant 1300 pages; Leipzig. lib. Engelmann.

Digitized by Google

L'ÉTAT ACTUEL DE NOS CONNAISSANCES
SUR LES FERRO-SILICIUMS

PAR M. ADOLPHE JOUVE

Jusqu'à ces dernières années, les alliages de fer et de silicium avaient été obtenus par réduction au haut fourneau de minerais de fer quartzeux par le charbon, on avait ainsi des produits contenant 10, 12, et quelquefois jusqu'à 15 °/₀ de silicium au maximum. Cette limite de 15 °/₀ est impossible à dépasser, dans ces conditions, en raison de l'insuffisance de la température développée au haut fourneau, par rapport à celle nécessaire pour effectuer la réduction d'une forte proportion de silice. Il était donc tout indiqué de se servir des fours électriques pour cette préparation, et en effet, l'obtention dans ces appareils des ferro-siliciums de toute teneur est extrêmement facile et actuellement complètement industrielle.

Quels sont d'abord les emplois de ces alliages?

Rôle et usages des ferro-siliciums. — Les ferro-siliciums ont un double rôle, soit comme agents d'affinage, par exemple, dans le finissage des aciers, soit comme constituants d'alliages pour l'obtention de métaux spéciaux.

Dans le premier cas, leur emploi est indiqué dans le procédé BESSEMER. Le convertisseur, dans l'affinage des fontes pour les transformer en aciers doux, utilise le principe suivant bien connu: Sous l'action oxydante de l'air introduit sous pression, dans de la fonte en fusion, les impuretés de ces dernières sont comburées. Les principales sont le carbone, le silicium, le manganèse, le phosphore, le soufre, l'arsenic. Sous l'influence de l'oxygène, ces éléments sont oxydés, d'abord le silicium, puis le carbone, en même temps que le fer, enfin, le phosphore et le soufre qui ne brûlent qu'en dernier lieu, le phosphore se combinant aux produits basiques qui sont en présence, soit dans le revêtement, soit par une addition convenable.

Pendant cet affinage, on ajoute actuellement du ferro-silicium, qui joue un rôle intéressant. Une portion du métalloïde s'oxyde et donne de la silice qui s'unit avec les oxydes métalliques formés en produisant des silicates fusibles qui forment un laitier ; une autre portion réagit sur les oxydes de fer dissous, ou incorporés mécaniquement, les réduisent en donnant du fer métallique et de la silice. Donc, une première action du silicium est d'empêcher la présence d'oxydes métalliques dissous qui rendent les aciers doux BESSEMER, fragiles, et en même temps il détruit l'oxyde de fer interposé qui forme les pailles, par suite, à la coulée, le métal sera plus homogène. En plus de cela, pendant la combustion du silicium, il y a une augmentation très notable de la température, ce qui augmente la fluidité du bain métallique qui tend à se refroidir par le courant d'air insufflé ; la combustion du carbone et même d'une partie du fer étant insuffisante pour maintenir constante la température. La coulée du métal est donc facilitée dans de grandes proportions.

Il résulte déjà, de là, que l'addition du ferro-silicium ne doit pas se faire indifféremment à n'importe quel moment de l'opération d'affinage, mais de préférence en deux temps, dont l'un devant faciliter la liquéfaction du bain et se produisant pendant toute la durée de l'oxydation, donc, nécessitant l'adjonction du ferro-silicium vers le commencement, et l'autre, devant avoir lieu tout à la fin et achevant la réduction des oxydes produits par l'oxydation du fer, et qui pourraient rester dissous ou interposés.

Tel est le résumé de l'un des emplois des alliages que nous étudions, à celui-ci se rattache leur usage dans le traitement des fontes, car, de même que dans les aciers, l'addition de quantités de silicium amenant une teneur moyenne de 1 °/₀ environ, augmente le coefficient de résistance à l'écrasement, et de plus, si l'on augmente jusqu'à 2 °/₀ celui de résistance à la traction est à son tour influencé favorablement. Il en résulte que l'emploi de ces alliages en fonderie, pour leur adjonction aux fontes blanches pour les transformer en fontes grises douces et usinables, et surtout dans le but d'augmenter leur résistance mécanique, est tout indiqué. Pour cet usage, l'addition des ferro-siliciums se fait par fusion au cubilot, mais il faut prendre certaines précautions, et en employant une quantité de silicium toujours plus forte que celle que l'on veut incorporer, car le silicium brûle au cubilot avec de très grandes facilités. C'est ainsi qu'un alliage a perdu, en première fusion, près de 5 °/₀ de silicium.

Comme autre mode d'emploi, les ferro-siliciums servent à produire de véritables alliages, c'est d'ailleurs ce que nous venons de décrire au sujet des fontes. On pensait, il y a quelques années, et non sans raison, que le silicium augmentait la sensibilité des aciers pour le choc, mais on a remarqué que ce fait ne se produit que si le carbone existant se

Digitized by Google

trouve en excès par rapport au silicium. Dans ces conditions, quand la teneur en silicium est très faible, les aciers sont inutilisables, bien que leur dureté soit sensiblement augmentée, mais leur fragilité l'est aussi incontestablement. Mais, si l'on additionne des proportions de silicium, connues des aciéries, on obtient des aciers d'une homogénéité parfaite, et dont la résistance et la dureté sont sensiblement accrues. On voit par là que, dans ce dernier cas, il importe de se servir d'un ferro-silicium riche, — de façon à ne pas ajouter une quantité de fer inutile — à teneur bien connue, et surtout au point de vue du carbone et des autres impuretés, telles que le phosphore et le soufre, il importe de ne pas altérer la pureté de l'acier en œuvre, car il s'agit d'un produit fini, et le silicium n'intervient que comme élément constituant de l'alliage, il est donc essentiel d'avoir un ferro-silicium riche et pur, c'est là que se présentent avantageusement, les métaux produits au four électrique, car ceux des hauts fourneaux sont trop pauvres et très impurs.

Ajouterons-nous, à cette liste d'usages, que les ferro-siliciums à basse teneur peuvent être employés en fonderie directement, comme métal d'œuvre, pour le coulage d'objets divers, statues, par exemple,car ils présentent l'avantage d'une meilleure résistance aux agents atmosphériques, et de plus, leur poli est plus facile à obtenir, plus parfait, et plus durable que celui des fontes ordinaires.

Voilà quels sont les principaux usages actuels de ces alliages dont nous devons l'introduction en métallurgie à l'électrochimie. Ces usages encore restreints sont appelés, croyons-nous, à se développer, étant donnée la facilité de se procurer les matières premières. D'ailleurs, les recherches sur ce sujet sont à l'ordre du jour, et nos grands établissements métallurgiques poursuivent actuellement cette étude.

Préparation des ferro-siliciums. — Quelques mots rapides sur les divers modes de préparation de ces produits, seront certainement intéressants.

En dehors de leur fabrication au haut fourneau qui s'effectue, soit avec des minerais de fer quartzeux, soit par addition de sable dans ces mêmes minerais, soit enfin par réduction de battitures de fer, en présence de quartz, par le charbon, plusieurs procédés sont employés au four électrique :

1° Préparation par réduction simultanée des minerais de fer et de la silice par le charbon, c'est celui indiqué par M. de Chalmot, comme étant employé depuis quelques années par la « *Willson Aluminium Company* » ;

2° Réduction de la silice par le charbon, de façon à obtenir du silicium libre, que l'on absorbe immédiatement par du fer que l'on ajoute au mélange, ce fer fournit alors l'alliage cherché.

Dans ce procédé, le fer ne joue aucun rôle par lui-même dans la réduction, il n'est que simple dissolvant du silicium, qui étant beaucoup plus volatil que le fer dans les conditions d'expérience, serait perdu partiellement ; en plus, le silicium ayant un poids spécifique assez voisin de celui du mélange de silice et de charbon qui est demi-fondu et extrêmement visqueux, il se produit une émulsion de silicium dans cette masse, étant donné que ce métalloïde est produit en particules extrêmement fines ; donc, il tend à rester dans tout le mélange et à ne pas se rassembler au fond du four pour la coulée ; l'addition de fer a encore pour but de dissoudre ce silicium en donnant divers composés très denses qui se rassemblent plus facilement à la partie inférieure de l'appareil ;

3° Un procédé analogue est celui qui consiste à prendre un charbon impur à teneur élevée en cendres riches en silice et à préparer avec ce charbon du carbure de calcium, à la condition d'ajouter du fer métallique ou mélangé, la préparation est la même que précédemment, sauf que le produit obtenu est généralement d'une impureté remarquable due à deux causes, d'abord, la production simultanée du carbure amène la formation de siliciures alcalino-terreux qui vont à la fois dans le carbure et le métal ; dans le premier produit, le résultat obtenu est d'avoir un produit donnant un acétylène très impur, produisant de la fumée, donc, peu marchand ; dans l'alliage, il y a formation de siliciures alcalino-terreux qui retiennent avec une grande facilité les impuretés, telles que le phosphore, le soufre, l'arsenic, qui existent toujours dans le charbon employé, et surtout dans ces charbons impurs, toujours riches en pyrites. En somme, ce procédé permet de retenir énergiquement dans le carbure et le ferro-silicium, toutes les impuretés que l'on doit, au contraire, chercher à en éliminer totalement[1].

Tels sont les principaux modes actuels d'obtention des ferro-siliciums, il en existe encore d'autres, assez peu importants, sur lesquels nous nous proposons de revenir plus tard, de même que sur certains nouveaux procédés qui sont actuellement en étude dans une usine française.

D'après ce qui précède, on voit que les teneurs en silicium des différents alliages

1. L'emploi d'un tel carbure pour l'éclairage devrait être rigoureusement interdit, étant donné le caractère dangereux qu'il présente.

Digitized by Google

employés actuellement sont très variables. Les hauts fourneaux produisent de 10 à 12 % en moyenne; les fours électriques fournissent actuellement des alliages dont les plus courants contiennent 25 à 30 % de silicium; ils peuvent donner des produits ayant depuis 20 jusqu'à 80 % de silicium. Pratiquement, au delà de 30 à 35 %, les alliages sont peu utilisables, car ils sont assez difficilement fusibles dans les conditions ordinaires des fonderies et, de plus, ils semblent ne pas donner de résultats proportionnels à la quantité de silicium qu'ils contiennent et, par suite, ils ne justifient pas l'élévation des prix qu'ils supportent.

Propriétés des ferro-siliciums. — Les ferro-siliciums ont une couleur variant de celle de la fonte grise à un blanc d'argent selon leur teneur en silicium. Ils sont d'autant plus fragiles au choc qu'ils sont plus riches en Si. Enfin leur dureté varie également dans le même sens. Pendant le refroidissement, après leur coulée, les lingots au-dessus de 25 % se brisent souvent spontanément, même dans les portions les plus homogènes; enfin la présence de soufflures indique une préparation faite dans de mauvaises conditions, soit qu'il y ait un excès de carbone, soit que le produit ait subi une action incomplète de la chaleur du four.

La résistance des alliages supérieurs à 20 %, par rapport aux agents atmosphériques, est remarquable; les produits à 25-30 % sont pratiquement inoxydables, à condition qu'ils soient purs. Nous verrons au sujet de l'analyse de ces alliages que leur résistance aux acides est très grande.

Leur densité décroît avec la richesse en silicium, mais non proportionnellement; l'erreur atteint plusieurs centièmes.

La température de fusion s'élève avec la teneur et c'est un obstacle à l'emploi des produits riches, ainsi un alliage à 10 % fondant vers 1100°, un autre à 50 % ne fond que vers 1500°.

Leur magnétisme décroît avec la teneur, mais elle n'est pas nulle pour les corps voisins de $FeSi^2$. Nous verrons, à propos de l'analyse de ces alliages, les résultats obtenus dans cet ordre d'idées.

Constituants des ferro-siliciums industriels. — Cette question très délicate a été l'objet de travaux relativement peu nombreux. Nous citerons dans l'ordre chronologique les travaux de MM. Carnot et Goutal, ceux plus importants de M. Moissan, puis de M. Lebeau. Nous avons nous-même contribué à cette étude.

Les siliciures définis que l'on avait indiqués sont les suivants :

Fe^3Si	14,286	
Fe^2Si	20	
Fe^3Si^2	25	% de silicium.
$FeSi$	33,333	
$FeSi^2$	50	

1° *Fe^3Si.* — Il n'existe aucune étude sur ce corps, que nous n'avons pas obtenu au four électrique dans les lingots préparés dans des essais de fabrication d'alliages riches. Cependant, nous signalerons simplement, sans que nous voulions ainsi confirmer l'existence de Fe^3Si, que dans ces produits très homogènes d'aspect, et contenant de 12 à 16 ou 18 % de silicium, la cassure présentait de nombreuses facettes cristallines larges de 3 à 4 millimètres et à couleur grise analogue à celle des fontes.

2° *Fe^2Si.* — Ce silicium a été obtenu impur par Hahn, puis par M. Moissan qui l'a préparé pur et cristallisé. Il se présente en prismes brillants, d'éclat métallique. Il forme le principal constituant du ferro-silicium industriel de teneur voisine de 20 % de siliciure, ainsi que l'a montré M. Lebeau au sujet d'échantillons de ferro-siliciums fabriqués au four électrique, précisément par nous-même et qui lui ont été remis à notre insu par M. Korda.

Ce composé Fe^2Si se sépare nettement de tous les ferro-siliciums voisins de 20 % refroidis lentement.

3° *Fe^3Si^2.* — L'existence de ce produit n'est nullement démontrée; celui qui avait été décrit sous ce nom constitue réellement le ferro-silicium FeSi à teneur légèrement plus faible que celle de la théorie, mais fort éloignée de celle de Fe^3Si^2.

4° *FeSi.* — Ce corps a été obtenu par Frémy et Hahn, puis par Carnot et Goutal, enfin il a été obtenu cristallisé et au four électrique par M. Lebeau, par double décomposition du siliciure du cuivre et du fer.

Nous avons montré, dans une de nos notes, que ce siliciure existait dans les ferro-siliciums à teneur supérieure à 25 % de Si. Il se sépare constamment de ces produits en cristaux octaédriques très nets. Ces cristaux atteignent quelquefois 2 ou 3 millimètres de côté, mais il est absolument faux qu'on les obtienne, pas plus que d'autres cristaux, de la grosseur d'une noisette.

5° *$FeSi^2$.* — Ce composé a été étudié par M. Lebeau d'une façon très complète; il avait été admis préalablement par M. de Chalmot, qui n'en donne pas de description.

Digitized by Google

En résumé, dans les fours électriques, on peut obtenir une siliciuration du fer qui n'a de limite que celle formée par le silicium pur. Nous l'avions constaté dans toutes nos préparations de ces alliages, qui résultent dans tous leurs modes actuels de formation industrielle, de la préparation préalable du silicium que le fer mis en présence dissout et auquel il se combine, et, suivant les proportions, on obtient soit le composé $FeSi^2$, qui est assez peu stable à haute température et perd facilement du silicium, soit le composé FeSi, qui peut également perdre Si, soit le corps Fe^2Si, qui est le corps le plus stable de ces trois composés définis. Tous ces produits existent libres en petite proportion, mais le plus sou-

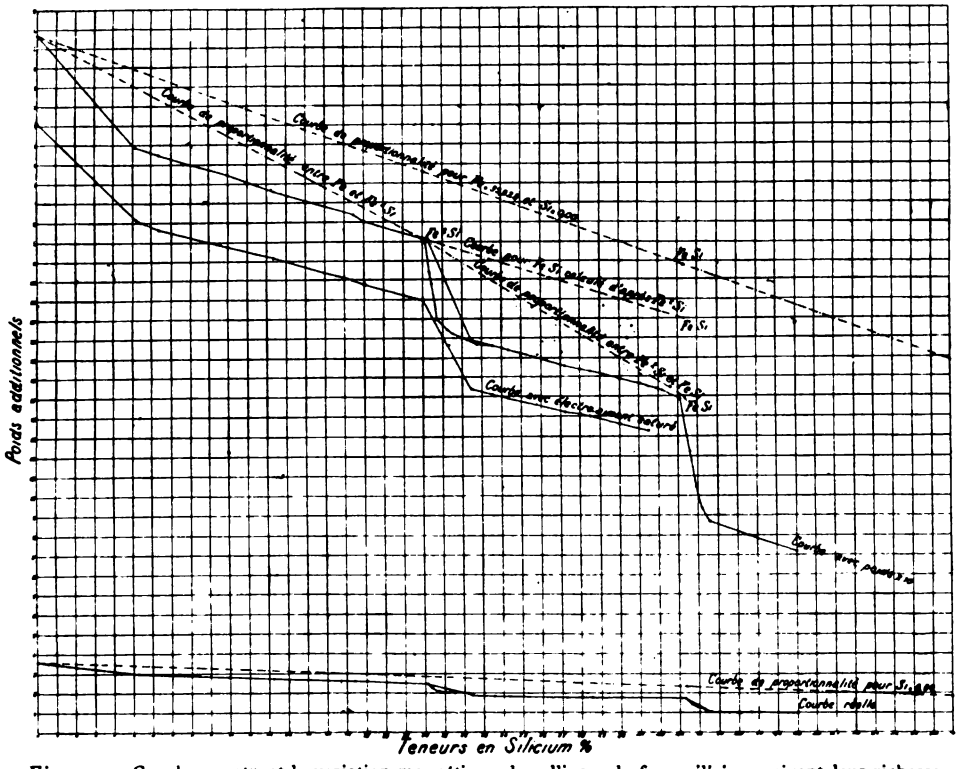


Fig. 1. — Courbe montrant la variation magnétique des alliages de ferro-silicium suivant leur richesse.

vent et surtout dans le cas du silicium $FeSi^2$ dissous dans un excès de l'un des composants, aussi la préparation d'alliages compris entre ces trois composés est-elle assez variable, étant données la grande volatilité du silicium, ainsi que sa facilité de combustion au contact de l'air.

Analyse des ferro-siliciums. — Les éléments à doser dans ces alliages sont d'abord le silicium, puis le phosphore, le soufre, le carbone, enfin, dans quelques cas, le calcium et l'arsenic ; mais ces deux dernières impuretés sont la caractéristique d'une mauvaise opération, le plus souvent. Ces dosages offrent quelques difficultés, étant donnée la grande résistance de ces alliages aux agents chimiques. En effet, dès que la teneur atteint 15 à 20 %, l'attaque est presque nulle, et tout à fait nulle à 20 %, même sous pression et vers 200° en tubes scellés avec l'ac. azotique ; l'acide chlorhydrique concentré attaque mieux, quoique encore difficilement, même à l'ébullition. Seul, l'acide fluorhydrique produit une attaque rapide, mais l'emploi en est limité par le prix des vases, de plus, la décomposition du fluorure de silicium obtenu peut n'être pas complète et, en tout cas, présente quelque difficulté.

Dosage du Silicium. — 1° *Par les acides.* — *a.* M. Campredon décrit dans son Traité d'analyse un procédé de dosage consistant à employer l'acide chlorhydrique, tenant du brome, et à chaud. Dans les conditions de l'expérience, tout le brome se volatilise, de telle sorte que son adjonction est à peu près inutile. L'attaque est lente et incomplète quand la teneur dépasse 23 à 24 %. Cependant, ce procédé donne d'excellents résultats pour les ferro-siliciums fabriqués au haut fourneau et tenant de 12 à 14 % au plus.

b. — L'emploi de l'acide chlorhydrique chaud peut se faire jusqu'à des teneurs voisines de 27 à 28 % (richesses ordinaires) en employant la modification suivante que nous avons ajoutée au procédé précédent :

Digitized by Google

On ajoute simplement à l'acide chlorhydrique concentré de 5 à 10 % de son poids de perchlorure de fer à 45°. On attaque 0gr.,25, de ferro-silicium par 25cc. de ce mélange en opérant à l'ébullition (nous remplaçons avantageusement le bain de sable par un bain de fonte obtenu en tamisant la tournure de fonte industrielle, l'attaque est ainsi beaucoup plus régulière et on évite les soubresauts). Dans de telles conditions, l'attaque est terminée en une demi-heure au plus. On ajoute alors, comme dans le procédé Campredon, de l'acide sulfurique au demi et on chauffe pour chasser tout l'acide chlorhydrique et pour que la température atteigne 200° degrés environ, ce qui insolubilise la silice totalement. On reprend par l'eau, on filtre la silice, que l'on lave, calcine et pèse (facteur pour Si : 0,46667). Les résultats obtenus de la sorte sont très exacts.

2° *Par les bases.*— L'attaque peut se faire avec les alcalis caustiques ou avec le bioxyde de sodium ; l'emploi de ce dernier n'offre aucun avantage, devant la facilité d'attaque des alcalis fondus ; on opère avec KOH ou NaOH fondue, cette dernière est quelque peu préférable, l'attaque se faisant à une température plus basse, de plus le silicate de soude formé est plus fusible et plus fluide que le sel correspondant de potassium. L'opération peut se faire au creuset d'argent, mais il y a deux inconvénients : 1° la température d'attaque complète est assez voisine de la fusion de l'argent et le creuset se perce facilement ; 2° l'alcali fondu attaque l'argent, soit en filtrant au travers, soit en formant un alliage de métal alcalin et d'argent ; en tout cas, un creuset d'argent, après quelque temps d'usage, devient mat, se gonfle légèrement dans les parties en contact avec l'alcali fondu, et même lavé à fond, abandonne toujours une petite quantité d'alcali à l'eau ; de plus, en le chauffant, la partie qui a été en contact avec l'alcali fond facilement et à une température bien au-dessous de celle de la fusion de l'argent.

Nous avons cherché à éviter ces inconvénients en remplaçant l'argent par un autre métal ; le nickel était indiqué ; mais au bout de quelque temps, si le nickel est pur, le creuset devient hors d'usage, le métal étant devenu grenu et, par suite, très fragile à chaud. Quelques essais faits avec un creuset à 10 % de cobalt nous ont donné de meilleurs résultats ; mais la résistance a été tout à fait satisfaisante avec un métal tenant 10 % de fer et 90 % de nickel. Ce creuset, après 5 mois d'usages journaliers, n'a présenté d'autre altération qu'une oxydation superficielle.

La fusion sodique étant effectuée, la majeure partie du fer est entrée en dissolution dans l'excès d'alcali probablement à l'état de ferrite alcalin qui colore la masse en bleu. En reprenant par l'eau, ce ferrite alcalin se dédouble en Fe^2O^3 et alcali. On ajoute un excès d'HCl à la solution aqueuse et on évapore à sec. Il ne suffit pas d'évaporer à sec simplement au b.-m., il est nécessaire de porter la masse à 125-130° au moins afin de rendre la silice totalement insoluble. Sans cette précaution, il peut passer en solution jusqu'à 1,5 ou 2 % de silice.

3° *Par le chlore.* — Le chlore à chaud attaque totalement le ferro-silicium en donnant des chlorures volatils. On recueille dans l'eau, le chlorure de silicium se décompose et on pèse la silice obtenue, que l'on ne sépare qu'après avoir saturé par KOH en léger excès, puis évaporé en présence de HCl. Il est évident qu'il faut opérer avec un gaz parfaitement sec et privé d'air. Mais de plus pour les ferro-siliciums riches, le silicium brûle avec étincelles et projections hors de la nacelle, d'où pertes. La conduite de l'opération est assez délicate.

4° *Par densité.* — Nous n'examinerons ici que la critique de ce procédé qui est très couramment employé.

On prend comme termes moyens d'une échelle proportionnelle, les densités du silicium = 2,5 et du fer = 7,8.

L'approximation de ce procédé est faible et ne doit être considérée que comme un moyen de classement. En effet, un ferro-silicium à 20 % (correspondant à Fe^2Si) aurait D = 5,5, tandis que la densité mesurée est D = 7 ; de même un ferro-silicium à 33 % (FeSi) aurait D = 4,5, tandis qu'il a D = 6,17.

Cependant, si nous prenons une échelle avec les quatre termes :

Si = 0,00 %	D = 7,8	Si = 33,33 %	D = 6,17
Si = 20,00	D = 7,00	Si = 100,00	D = 2,5

et si l'on complète la série par le calcul, on a des chiffres qui répondent à l'analyse à 1 ou 1,5 % près.

La méthode est expéditive, mais peu précise, car il faut admettre que le lingot en essai ne présente aucune bulle ou cavité, ce qui n'est pas toujours.

5° *Procédé électromagnétique.* — A la suite des essais sur les propriétés des ferro-siliciums nous avons été amenés à étudier l'électromagnétisme de ces alliages. Les résultats, bien qu'encore incomplets, ont un certain intérêt, au point de vue de leur extension, à un procédé rapide de dosage de Si et relativement précis.

Digitized by Google

Nous avons opéré sur une masse de poids constant, de forme géométrique à peu près constante, placée à une distance invariable, d'un électro-aimant, à flux magnétique également sensiblement fixe, par suite dont la force attractive est la même pour les diverses expériences. On peut donc mesurer l'attraction magnétique au moyen de deux pesées successives, ce qui simplifie l'opération pour le laboratoire d'analyses.

Au point de vue expérimental, le point délicat est l'obtention d'une force attractive constante. Nous pouvons y arriver de deux manières : 1° en prenant un courant primaire ayant une intensité fixe, c'est-à-dire dont le voltage et l'ampérage sont les mêmes pendant la durée de l'expérience. Sa force magnétomotrice étant exclusivement fonction du nombre d'ampères-tours, l'ampérage seul a besoin d'être rigoureusement fixe. 2° en se basant sur ce que si l'intensité d'un courant croît depuis zéro, le moment magnétique est d'abord sensiblement proportionnel à l'intensité du courant, puis cette dernière augmentant toujours, pour une certaine valeur la proportionnalité cesse et enfin le moment reste invariable dès que le courant acquiert une intensité suffisante ; à partir de ce moment l'électro-aimant étant *saturé* la force attractive est devenue maximum et constante. Il suffit d'envoyer dans l'électro-aimant un courant suffisamment intense en observant la relation expérimentale $l = 16 \times v$ (fil de cuivre) pour que le fil ne brûle pas.

L'électro-aimant employé était formé d'un barreau de fer doux cylindrique de 20$^{mm.}$ de diamètre environ, sur 120$^{mm.}$ de longueur. Le diamètre du fil était approximativement de 6/10e de mm. Le nombre de tours nous était inconnu. Chaque rang de spires était isolé au mica.

Il nous fallait avoir une masse en expérience dans les mêmes conditions de volume et de distance. Nous avons pris une feuille de clinquant façonné par emboutissage en une petite caisse cylindrique de 20$^{mm.}$ de diamètre, dans laquelle on mettait le ferro-silicium pulvérisé finement, et reparti en une couche uniforme. Cette caisse était suspendue par trois fils de platine très fins au fléau d'une balance de Becker's nous donnant le 1/10e de mg. On équilibrait avec une petite masse de cuivre.

1re série d'expériences. Nous avons opéré à saturation et sur une masse de 25$^{gr.}$ de ferro-silicium, pesés très exactement, on fermait le circuit et on équilibrait avec des poids additionnels.

Avec le clinquant dont nous disposions, nous avons dû tenir compte de l'attraction exercée sur l'ensemble de l'appareil. Voici quelques chiffres sur cette action :

Caps.	n° 1	poids	3,281	poids additionnel à vide	0,0041
—	2	—	3,628	—	0,0047
—	3	—	2,447	—	0,0033

En faisant varier, à trois reprises différentes, l'intensité du courant, tout en maintenant la saturation, nous avons obtenu :

Caps.	n° 1	0,0041	0,0043	0,0040
—	2	0,0047	0,0045	0,0047
—	3	0,0033	0,0036	0,0031

Les valeurs du courant en unités pratiques n'ont pas été déterminées, nous opérions avec un courant de 300$^{a.}$ × 60$^{v.}$, avec intermédiaire d'une résistance aqueuse variable.

Nous avons alors introduit les 25$^{gr.}$ d'alliage et fermé le circuit (toutes les expériences ont été faites à 15$^{mm.}$ du fer doux). On a taré exactement et obtenu des résultats tels que les suivants :

Richesse en Si.	Poids additionnel.	Richesse en Si.	Poids additionnel.
—	—	—	—
0,00	31,214	22,38	17,501
5,25	26,192	23,54	17,222
6,42	25,770	24,33	17,026
9,91	24,865	27,21	16,349
12,27	24,191	28,00	16,217
16,40	23,041	28,51	16,101
17.01	22,873	30,08	15,728
20,18	21,995	31,48	15,417
Théorie pour 20 % Fe^2Si	24,97	Théorie pour 33,33 % FeSi	20,80
Théorie pour 33,33 % avec les chiffres de 20 %			18,37
—		— 31,48 %	15,002

Voici pour deux chiffres les variations correspondantes aux trois intensités d'un tableau précédent :

17.01 % Si	22,873	22,877	22,872
28,51 %	16,101	16,1025	17,0993

On voit que l'erreur résultant d'une variation de courant est très faible.

Digitized by Google

2e série d'expériences. — Expériences faites avec un courant plus faible et constant. Nous avons, sur un circuit primaire de 200a., et 50v., pris sur un autre de 5.000a. × 200v. par l'intermédiaire d'une résistance aqueuse, dérivé avec un fil long faisant fonction de résistance (25m. de long sur 2mm. de diamètre) enroulé en spire et plongeant dans un bac parcouru par un courant d'eau rapide à temp. constante voisine de 10 à 11°, une série de résistances aqueuses, puis métalliques à fil de platine permettait le réglage. Comme indicateur d'ampères, nous avions pris celui de M. Job (*Bl.* Janv. 1901), on réglait le courant de façon à ramener le niveau du manomètre à un point fixe.

Voici un des tableaux d'expériences :

Richesse en Si.	Poids additionnel.	Richesse en Si.	Poids additionnel.
0,00	3,5823	22,38	1,9985
5,25	2,9955	23,54	1,9723
6,42	2,9500	24,33	1,9499
9,91	2,8453	27,21	1,8723
12,27	2,7675	28	1,8542
16,40	2,6341	28,51	1,8410
17,01	2,6164	30,08	1,7995
20,18	2,5172	31,48	1,7643
Théorie pour 20 % (Fe^2Si)	2,857 (en admettant la proportionnalité)	Théorie pour FeSi 33,33 %	2,379
Théorie pour FeSi 33,33 % avec les chiffres de 20 %			2,101
—		— 31,48 %	1,717

Nous donnons ci-dessus les chiffres obtenus avec les échantillons du précédent tableau, afin de comparer. La variation de l'attraction est nettement accusée par la balance puisque pour 0,50 % de Si (28 et 28,51 de Si) il y a un écart de 13mg.

La première inspection de ces tableaux, que nous avons traduits par une courbe, montre une chute brusque pour les valeurs voisines de 20 % et de 30 à 33 %. Nous avons complété ces données en répétant ces expériences dans d'autres conditions et avec des siliciures à teneur voisine de ces deux chiffres. Nous avons eu ainsi :

19,8 %	2,525	2,3491	21,2 %	2,05	1,9001
20,1	2,500	2,3372	21,5	2,03	1,8844
20,3	2,350	2,1865	22,2	2,00	1,8652
20,4	2,290	2,1291	22,7	1,98	1,8432
20,7	2,100	1,9533			

et :

31,00 %	1,775	1,6281	33,65 %	1,430	1,3110
31,4	1,765	1,6184	33,9	1,250	1,1461
31,9	1,750	1,6070	34,2	1,140	1,0420
32,2	1,740	1,5952	34,6	1,070	0,9871
33,12	1,700	1,5593	36,6	1,000	0,9174

Les chiffres des troisièmes colonnes sont ceux lus, ceux de la deuxième ont été ramenés par le calcul proportionnel, à leur valeur en égalant le poids du premier terme au poids qu'il aurait s'il avait été obtenu dans le tableau général.

Ces différents chiffres ont été traduits en une courbe, en portant en O X les richesses en silicium et en O Y les poids additionnels multipliés par 10 afin d'exagérer la forme de la courbe ; on y remarque deux points d'inflexion correspondants à Fe^2Si et FeSi, tandis que la courbe est sensiblement une droite entre 5 et 20 % et 20 et 33 %, ce qui exclut l'existence entre 5 et 36,6 % d'aucun autre composé que Fe^2Si et FeSi.

Dans ces expériences, aucune mesure électrique n'est nécessaire, il suffit d'un régime électrique constant.

Voici donc le mode opératoire d'analyse : On pèse 25gr. de l'alliage, on équilibre sous l'influence d'un flux magnétique, on lit le poids additionnel ; on prend, d'autre part, 25gr. d'un alliage à teneur connue dont on fait la lecture magnétique, on ramène le dernier chiffre à sa valeur pour la courbe donnée, et on obtient le facteur pour transformer le poids additionnel de l'alliage inconnu, en un poids correspondant de la courbe. On obtient ainsi la richesse en silicium par simple lecture de cette courbe.

Dosage du carbone. — Le dosage du carbone est important, en ce sens que le ferro-silicium étant souvent ajouté à des métaux *finis*, il ne faut pas qu'ils en puissent contenir une quantité quelconque.

a. — *Dosage par l'oxygène.* — Ce procédé bien connu, consiste à brûler le carbone dans un courant d'oxygène et à peser CO^2 produit ; les résultats sont mauvais, car la combustion se fait mal et est presque toujours incomplète.

b. — *Par le chlore.* — Ce procédé donne d'excellents résultats, à condition d'éviter

Digitized by Google

la présence d'une petite quantité d'oxygène qui donnant SiO^2 permettrait la combustion d'un peu de carbone en présence de Cl par SiO^2. Généralement le résidu est toujours un peu grisâtre et contient un peu de silice.

c. — Par l'acide fluorhydrique. — Le carbone est à l'état libre et à l'état de siliciure. On attaque un poids connu de l'alliage par l'acide fluorhydrique et on filtre, lave, sèche et pèse le résidu qui est formé de C et SiC, ce que l'on voit au microscope où l'on observe deux sortes de produits, les uns amorphes, noirs et opaques, les autres d'apparence cristalline et translucides. Pour savoir ensuite quelle est la quantité de siliciure de carbone, il suffit alors d'attaquer tout le mélange par la soude fondue contenant un peu d'azotate de potasse, tout le carbone est brûlé et il reste de la silice que l'on dose par pesée, SiO^2 correspond à C. Cette méthode est très exacte et donne des chiffres légèrement plus forts que ceux du dosage par le chlore.

Dosage du soufre. — Les procédés ordinaires sont inapplicables. Ainsi le procédé Rollet et Campredon, ne donne aucun résultat satisfaisant, car les ferro-siliciums sont inattaqués par les dissolvants que ce procédé emploie. Voici un procédé assez pratique: On fond au creuset de ferronickel 15gr. de nitrate de potasse et 20gr. de soude pure (exempte de sulfate). La fusion ignée de ce mélange a lieu au rouge très sombre. On y projette par portions de quelques centigrammes, le ferro-silicium bien pulvérisé, on couvre le creuset, car il y a une légère effervescence. Quand tout le métal (2gr. environ) a été projeté, on porte au rouge quelques instants, 2 à 3 minutes, jusqu'à commencement de décomposition du nitrate. Tout le fer est à l'état de Fe^2O^3 ou de ferrite alcalin, le silicium à l'état de silicate et le soufre et le phosphore à l'état de sulfates et phosphates. Avant refroidissement, on plonge dans la masse un fil de nickel et on laisse refroidir, puis on donne un léger coup de feu, ce qui permet de détacher tout le contenu du creuset, au bout du fil de Ni. On reprend par l'eau bouillante, on sature par AzO^3H en excès et on évapore jusqu'à ébullition de AzO^3H qui bouillant vers 130° permet l'insolubilisation complète de SiO^2, on étend d'un peu d'eau et on filtre. On sépare la liqueur en deux parties égales et dans l'une on termine le dosage de soufre, comme par la méthode ordinaire par pesée à l'état de SO^4Ba.

Dosage du phosphore. — Dans l'autre moitié de la liqueur, on fait le dosage de P par le molybdate. Comme on a un grand excès de fer et si l'on avait des chlorures, on s'en débarrasse ainsi que de la plus grande partie des sels dissous de la façon suivante :

On ajoute à la liqueur de l'ammoniaque en léger excès de façon à précipiter une certaine quantité du fer. Dans ces conditions, ce qui se précipite le premier est un oxyde de fer Fe^2O^3 contenant tout le phosphore à l'état de phosphate de fer. On filtre, lave rapidement et on redissout dans AzO^3H, on précipite alors à *froid* par la liqueur molybdique. On obtient un précipité jaune que l'on lave, sèche à 100° et pèse, contenant 1,628% de P mais il retient souvent un peu de fer et aussi un peu d'acide molybdique, qui s'est précipité en même temps, on le redissout à froid dans l'ammoniaque au 1/3 et on le reprécipite par AzO^3H ou 1/2. On lave, sèche et pèse. On vérifie sa pureté en le fondant et le pesant. Ce corps fondu contient 1,72 de P.

Tels sont les principaux dosages à effectuer sur un ferro-silicium. Comme on a pu s'en rendre compte, ces opérations ne sont pas d'une facilité extrême et sont sujettes à de nombreuses causes d'erreur.

Paris, Juin 1902.

DEUTSCHE BUNSEN-GESELLSCHAFT FÜR ANGEWANDTE PHYSIKALISCHE CHEMIE [1]

Par M. Maurice MONIOTTE

La Société électrochimique allemande s'est transformée, l'assemblée de Würtzbourg a étendu le champ de ses travaux à toute la Chimie physique. Le nom de « Bunsen » a été heureusement associé au titre officiel de la Société.

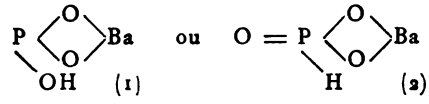
1) Le professeur Hittorf (de Münster), président d'honneur, ouvre la série des communications scientifiques en relatant ses travaux sur « l'influence des membranes dans la détermination du nombre de transport des sels dissous ». Par des mesures délicates et

1. Les documents nécessaires à la rédaction de cet article m'ont été gracieusement prêtés par M. Danneel, lorsque je lui ai exprimé le désir de faire un compte rendu de l'Assemblée pour la *Revue Générale de Chimie pure et appliquée*. Qu'il me soit permis de remercier mon honorable collègue de son extrême obligeance. Maurice Moniotte.

Digitized by Google

précises, le célèbre Maître a mis en évidence les erreurs systématiques qui ont faussé les résultats de ses premières déterminations poursuivies depuis un demi-siècle. L'emploi des diaphragmes peut avoir une grande action sur l'exactitude du nombre de transport. Et si les diaphragmes poreux ne causent pas de perturbation, il n'en est plus de même quand on emploie des membranes animales ou végétales. Par suite d'un phénomène particulier d'endosmose la membrane produit un mélange des liquides de part et d'autre et les mesures du transport des ions, c'est-à-dire la variation du nombre de concentration aux électrodes deviennent ainsi illusoires, car les deux liquides anodique et cathodique sont modifiés par ce phénomène appelé « cataphorèse ». En particulier les sels de cadmium sont très sensibles à cette cause d'erreur. Quelques membranes végétales, l'agar-agar, le papier parcheminé, subissent aussi cette endosmose particulière. Hittorf décrit un nouvel appareil permettant de travailler avec ou sans diaphragme, afin de faire des comparaisons. Dans la discussion M. Le Blanc émet l'opinion que la membrane peut constituer un dissolvant dans lequel les rapports des vitesses de migration des ions sont tout autres que dans l'eau. Cela s'accorderait avec l'observation de M. Abegg, qui a montré que l'épaisseur de la membrane n'a pas de rôle dans le phénomène.

2) M. Hantzsch (de Würtzbourg) s'occupe de l'isomérie d'ionisation. De nombreux corps changent de constitution avant d'être dissociés par suite de l'électrolyse. M. Hantzsch les appelle des pseudo-électrolytes, (pseudo-acides, pseudo-sels, pseudo-bases). Ils existent sous deux formes isomères ou mieux tautomères dont l'une peut être considérée comme présentant une dissociation normale et l'autre comme ne possèdant pas les caractères de l'ionisation régulière des acides, des bases et des sels. Il en est ainsi pour l'azobenzol, l'acide cyanurique, l'acide phosphoreux dont le sel de baryum peut être écrit :



Ces deux sels de baryum sont connus et l'un d'eux présente bien les propriétés réductrices énergiques, que fait soupçonner la formule (2) possédant un groupement d'aldéhyde.

3) M. Jaeger (de Charlottenbourg) a étudié les conditions des étalons de piles. Ces piles doivent être entièrement reversibles, de concentration invariable et avoir un dépolarisant bon conducteur, conditions toutes réalisées dans les accumulateurs au plomb qui seraient sans doute les meilleurs étalons normaux, s'il était possible de les monter avec l'acide sulfurique solide.

L'étude des éléments Clark et Weston fait l'objet d'un exposé détaillé.

4) M. Luther (de Leipzig) examine l'influence d'un élément étranger, de la glycérine par exemple, introduit dans une seule de deux piles étalons montées en opposition, il y aura une différence de force électromotrice si la pile contient un sel susceptible de cristalliser avec des molécules d'eau, par exemple un élément Clark subira une variation de force électromotrice par addition de glycérine. L'influence de ce corps peut être déduite de la diminution que subit la tension de la vapeur d'eau lorsqu'il y a addition de cette matière et la concordance est satisfaisante avec les tensions de vapeurs déterminées directement.

La formule de Nernst sur la constance de la concentration des ions dans les chaînes modifiées par suite du remplacement d'un terme par un autre ayant des ions communs s'applique ici. Par exemple :

$$\text{l'élément } Pb/PbCl^2 + NaCl - HgCl + NaCl/Hg$$

donnera la même force électromotrice quand on remplacera NaCl par un autre chlorure. Par extension, les relations entre les solubilités des sels difficilement solubles sont indépendantes de la nature des dissolvants.

$$\text{Le rapport : } \frac{\text{Solubilité TCl}}{\text{Solubilité AgCl}} = \frac{\text{Solubilité TBr}}{\text{Solubilité AgBr}}$$

est constant quel que soit le solvant.

5) M. Cohen (d'Amsterdam) détermine les propriétés chimiques des électrodes normales. La concentration des amalgames est en relation avec l'action électromotrice et le point de fusion. De petites variations de concentrations n'influent pas sur la tension électrolytique des solutions. Par exemple, cette valeur est constante pour l'amalgame de cadmium à 10 et 14, 3 % mais la température a une certaine influence.

6) Des mesures de polarisation des électrodes de platine par M. Küster (de Clausthal) dans les solutions de sulfures alcalins, il résulte que ces solutions obéissent à la formule

Digitized by Google

de NERNST, il peut y avoir dans certains cas un phénomène de sursaturation qui provoque des perturbations.

7) M. KELLNER-HALLEIN a constaté que du brome anhydre et bien pur, placé dans un tube vide d'air et soumis à froid aux décharges oscillantes de TESLA donnait naissance à des cristaux jaunes sur les parois du tube.

La composition n'en a pas été déterminée mais ils laissent par évaporation un résidu blanc. Cette poudre pourrait n'être formée que de verre pulvérisé coloré par du brome, d'après M. BÖDLANDER. M. OSTWALD ne considère pas comme invraisemblable l'hypothèse de la formation dans ces conditions, d'une modification allotropique du brome, (peut-être analogue à l'ozone). M. KNIETSCH a observé de même des cristaux dans le chlore liquéfié.

8) M. H.-J. van't HOFF décrit une installation de stérilisation de l'eau par l'ozone. L'ozonateur est tel que l'on a pu supprimer les diélectriques sans craindre la formation d'étincelles trop nombreuses. L'air traversant l'appareil contient de 3 à 5gr. d'ozone par mètre cube. On peut stériliser 20 à 30 mètres cubes d'eau à l'heure et les frais sont de 0,3 à 0,6 centimes par 1,000 litres d'eau stérilisée.

9) M. HAAGEN (d'Hanau) présente un four à résistance électrique dont le circuit est formé d'un ruban de platine n'ayant que 7 millièmes de millimètre d'épaisseur, on atteint facilement 1700° et la régularité du chauffage est parfaite, on peut se servir de ces fours pour les combustions organiques avec grand avantage. M. HERAEUS (d'Hanau) montre un tube en iridium, chauffé au gaz tonant, et permettant d'obtenir 2200°. Il présente des petits ballons, des ampoules de silice soufflée obtenues grâce à l'emploi de ce mode de chauffage.

10) M. ELBS (de Giessen) décrit un procédé de préparation du chlorure plombique. Ce corps, difficile à former par voie chimique, se fait facilement par électrolyse. On emploie simultanément une anode de plomb (impolarisable) et une anode de charbon. On répartit le courant 4/5 à l'anode charbon et 1/5 à la cathode de plomb. La densité de courant est de 3 à 4 ampères. Les sels doubles alcalins $PbCl^4,2MCl$ sont stables et se comportent comme les sulfates plombiques alcalins.

11) M. BÖDLANDER (de Brunswick) détermine par voie chimique la force électromotrice des ions cuivre. Les cuprosolutions seront précipitées en poids doubles des solutions cupriques. Le cupro-ion est ainsi plus noble que le cupri-ion et ne doit pas être comparé à l'ion mercure au minimum $Hg^{2''}$. On doit écrire Cu' et Cu''. Les comparaisons et les remarques sur les sels halogénés, leur solubilité, leur stabilité concordent avec la théorie de l'affinité de MM. BÖDLANDER-ABEGG.

12) M. FÖRSTER (de Dresde) s'occupe des avantages que présentent les électrodes platinées pour la production des chlorates et des lessives décolorantes. L'utilisation des watts est bien supérieure, la tension est abaissée de quelques dizièmes de volt, mais le peu de solidité de ces électrodes s'est opposé, jusqu'à présent, à leur emploi industriel. La perte de platine ne pourrait encore être compensée par les avantages de leur emploi. Le platine peut se sursaturer de gaz, ce qui, d'après M. FÖRSTER, provoquerait l'abaissement de la tension. Il est important de remarquer que la densité de courant à la surface d'une électrode platinée est plus grande qu'à la surface d'une électrode polie.

13) M. J.-H. van't HOFF (de Charlottenbourg) parle du gypse qui présente deux hydrates : l'un à deux molécules, l'autre à 1/2 molécule d'eau. La courbe des transformations suivant p et t est semblable à celle des points d'ébullition. L'addition d'un sel comme NaCl, diminuant la tension de la vapeur d'eau, influe sur la température de transformation.

Une formule : $\text{Log}\, p = \log P + 1{,}49 - \frac{568}{T}$ où p est la pression de la vapeur d'eau de l'hydrate.

P celle de l'eau pure.

T la température absolue,

fournit pour $P = p$; $T = 382°$, soit 109° centigrades comme température critique. Ces hydrates rendent compte de la cuisson du plâtre qui se fait à 120° pour former le demi-hydrate, mais en chauffant plus haut le plâtre « meurt », il se forme de l'anhydride incapable de cristalliser par hydratation au contact de l'eau, le plâtre ne fera plus prise. Vers 1100°, le plâtre donne un autre anhydride, de nouveau soluble dans l'eau, faisant une prise très dure, mais très lente : c'est le plâtre à carrelage. La transformation du bihydrate en anhydride soluble se fait à 95°, en anhydride insoluble à 60°. L'addition de sel marin fait varier les conditions, on peut abaisser beaucoup cette température, ce qui explique le dépôt d'anhydride dans les couches de sel de Stassfurt. L'hydrate à 1/2 H^2O est peu stable, il ne peut donc se présenter dans la nature, il se transforme en anhydride et hydrate.

14) M. GIESEL (de Brunswick) fait une communication sur les éléments radio-actifs et les rayons du radium.

15) M. WIEN (de Würtzbourg) parle des électrons positifs. Les rayons cathodiques sont

Digitized by Google

formés de particules matérielles ténues chargées négativement. Ces corpuscules se meuvent avec une vitesse presque égale à celle de la lumière. La théorie des électrons est importante à considérer en électrochimie. Les ions ne seraient que le résultat de la combinaison des électrons. On sait que la vitesse des électrons est $\frac{e}{m} = 10^7$. e étant la quantité d'électricité transportée, m la masse de la matière. Celle des ions (par électrolyse) est bien inférieure. $\frac{e}{m} = 10^4$, c'est celle calculée à l'aide de la formule de FARADAY, il faut admettre que les éléments sont susceptibles de transporter des quantités d'électricité plus grandes que ne l'indique cette loi $\frac{e}{m} = 96.600$ coul., ou alors que m est plus petit. La valeur $\frac{e}{m}$ est constante pour les rayons cathodiques, elle varie pour les rayons anodiques et tend à devenir voisine de 10^4. La fluorescence est différente, les oxydes métalliques subissent des modifications à cette lumière, ZnO prend une couleur jaune à froid.

16) M. CŒHN (de Goettingue) a réussi à obtenir des alliages de magnésium-nickel à 10 °/₀ de Mg par électrolyse d'une solution d'un mélange de $MgSO^4$ et $NiSO^4$. Cet alliage est très adhérent. L'auteur fait de la couleur du nickel, quoique plus blanc, quelques expériences sur l'amalgame d'ammonium, qui permet d'obtenir la réduction des sels de zinc. Le métal de WOOD, à la place de mercure, ne donne pas d'alliage d'ammonium. On a fait remarquer que les alliages de zinc et magnésium sont brevetés et que ceux d'Al-Mg n'ont pu être obtenus par cette voie.

17) M. TAFEL (de Würtzbourg) présente du chlorhydrate d'hydroxylamine obtenu par réduction de l'acide azotique, le procédé n'a pas été publié. Il expose ensuite le phénomène de surtension, important dans les réductions électrolytiques. Le Pt a, par exemple, un potentiel inférieur à celui de Zn, du Pb ou du Hg dans la séparation de l'hydrogène. Une réduction telle que celle de la caféine, possible avec une électrode du plomb, ne peut être réalisée avec une électrode de platine.

18) M. HABER (de Carlsruhe) expose le résultat de ses recherches sur la fabrication industrielle de l'aluminium. Ses considérations sont développées en entier dans la « *Zeitschrift für Electro-Chemie*, 1902 ».

19) M. LIEBNOW parle de la méthode de FUCHS pour la mesure de la charge des plaques d'accumulateurs. L'électrode auxiliaire au cadmium est très constante mais peu exacte pour des mesures de précision.

20) M. BILLITZER (de Goettingue) fait une intéressante communication sur les doubles couches électriques et le potentiel absolu (théorie d'HELMHOLTZ et NERNST). Les ions se déposent ou se dissolvent suivant le sens de leur charge. Si la tension électrolytique de la solution est plus grande que la contre-pression osmotique, le liquide se charge positivement, le métal négativement. Si les deux sont égales, la pression osmotique et la pression électrolytique s'équilibrant, il ne doit pas y avoir de double couche, la différence de potentiel entre le métal et la solution est nulle, une telle électrode a été cherchée longtemps par HELMHOLTZ, l'électrode à goutte ne la réalise pas comme il le croyait alors. Les doubles couches sont en somme comparables aux charges des condensateurs. Si on suspend une boule d'argent à un fil de quartz et qu'on produise dans la solution où elle est plongée une différence de potentiel, il y a un petit mouvement de la sphère dans le sens de cette chute de potentiel. On peut observer facilement ce mouvement au microscope. L'auteur montre une électrode à goutte, formée de poudre d'argent, qu'il fait tomber d'une électrode à l'autre, d'un conducteur relié à un galvanomètre. Il y a un courant sensible.

21) M. LUTHER (de Leipzig) parle du potentiel de l'ozone, il est intéressant de considérer, au point de vue chimique, les réductions anodiques ou cathodiques. L'électrolyse d'un mélange de KI et AzO^3K donne de l'iode à la *cathode* par suite de la formation de nitrite réagissant sur l'iodure. Le permanganate, en solution sulfurique, donne H^2O^2 à l'anode, ce qui provoque la réduction du permanganate à cette place. L'alcool forme de l'aldéhyde à l'anode et peut précipiter ainsi l'or du chlorure d'or. Il en est de même quand on électrolyse une solution de KBr ammoniacal additionnée de chlorure d'or.

22) M. JORDIS (d'Erlangen) considère la silice gélatineuse comme un silicate très acide (1 mol. d'alcali pour 300 de SiO^2). Une solution aqueuse de silice pure est très peu concentrée, 1gr. dans 100l. d'eau, et ne se coagule pas par AzH^3 ou le passage de CO^2. L'auteur pense avoir confirmé l'idée de KOHLRAUSCH, sur la précipitation de la silice en solution.

M. ZSIGMONDI (d'Iéna) présente une solution colloïde d'or dans le verre. Il trouve que la couleur n'est pas influencée par la grosseur des grains d'or comme on le pensait.

23) Enfin les communications sont terminées par la présentation de laines métalliques

Digitized by Google

obtenues par l'emploi de fraises de formes spéciales. Ces laines métalliques, très légères et feutrables, peuvent être pressées pour constituer des balais de dynamo ou des plaques d'accumulateurs. M. Franz Fischer, de Freiburg, qui les a obtenues, montre leur état de ténuité en enflammant un peu de cette laine au moyen d'une allumette. Le zinc, le plomb, le cuivre, l'aluminium sont ainsi préparés.

Carlsruhe, Juin 1902.

BIBLIOGRAPHIE

Etude comparée des différents procédés de raffinage; A. Aulard, ingénieur chimiste, Directeur de la Société anonyme de Distillerie et Sucrerie réunies. 1 broch. in-8, 30 p. et 13 pl. Paris, Typ. A. Davy. (1901.)

L'auteur examine le raffinage à deux points de vue: 1° le raffinage en raffinerie; 2° le raffinage en sucrerie, mais en réalité la question est ramenée à un seul cas, car Aulard ne considère le raffinage en fabrique comme pratique que si on l'applique dans une installation centrale travaillant les produits de 4, 5 ou 6 sucreries d'une même région. Cela équivaut en fait, à l'établissement d'une véritable raffinerie coopérative.

Le raffinage moderne tend de moins en moins à utiliser les turbines pour l'affinage des sucres bruts cristallisés; on substitue à cette opération le lessivage par le procédé de Steffen agissant sur des produits classés selon leur qualité et qui donne des sucres susceptibles d'aller directement à la consommation ou destinés à former, après refonte et épuration sommaire, les sirops que l'on envoie à l'appareil à cuire. L'épuration des sirops de refonte se fait par la chaux agissant à la température de l'ébullition; cette opération est complétée avec avantage par la filtration sur noir. L'auteur se déclare très partisan de l'épuration par le noir qui permet, dit-il, d'arriver à un rendement supérieur au titrage commercial des sucres; on sait que ce titrage est établi en déduisant de la teneur réelle en sucre quatre fois le poids des sels et deux fois celui du sucre inverti. L'auteur calcule que le supplément de rendement obtenu par suite de l'épuration par le noir, couvre bien au delà la dépense spéciale qu'elle entraîne et les produits fabriqués sont de qualité tout à fait extra.

Les arrière-produits dont la pureté est en moyenne de 62,50 peuvent encore être épuisés de sucre si on leur fait subir une épuration par la baryte et une filtration sur noir; les sirops épurés sont épuisés par cristallisation de façon que l'eau-mère ait une pureté aussi faible que possible, laquelle peut du reste varier avec la nature des sucres travaillés et leur origine (betterave ou canne). La conversion de la masse cuite, en sucre en morceaux se fait par différents procédés, à citer d'abord le travail des pains qu'on tend à abandonner parce que tout en donnant un rendement supérieur en masse sèche, les opérations du débitage en morceaux donnent un déchet considérable, qu'en définitive le rendement en sucre cassé et rangé est inférieur à celui qu'on obtient par le travail des plaquettes. On obtient ces dernières au moyen des turbines Adant, Hubner et Schrœder. Toutes donnent de bons résultats mais elles ont, les unes comme les autres, des avantages spéciaux selon que l'on se place au point de vue du prix de revient des cristallisations, de la rapidité du travail ou de la dépense de claircе. Les pains ou les plaquettes sont débités en morceaux par des appareils très ingénieux.

Dans un autre ordre d'idées, pour éviter la complication du travail des pains et profiter cependant du rendement plus élevé qu'il procure, on peut préparer des cubes, des plaquettes ou des morceaux de sucre sans passer par l'essorage à la sucette ou à la turbine. La masse raffinée encore incomplètement essorée est réduite en pulpe et à un état d'humidité et à une température convenables, comprimée dans des moules spéciaux qui fournissent des cubes de sucre ayant les mêmes qualités de blancheur et de brillant que le meilleur produit de pains; on peut encore arriver au même résultat en partant de sucre cristallisé qui est moulu, régénéré par une claircе et turbiné; cependant Aulard ne croit pas que l'on puisse supprimer définitivement l'opération de la refonte qui a pour avantage de faire disparaître l'odeur spéciale des sucres de fabrique.

L'auteur évalue à $4^{fr.},50$ par $100^{kg.}$ de sucre cassé et rangé, les frais du raffinage, y compris les pertes de fabrication.

Par la courte analyse que nous venons d'en faire, on peut juger de l'importance du travail de M. Aulard et de l'intérêt qu'il offre à l'heure actuelle où la question sucrière est devant l'opinion publique. L'auteur qui est une des personnalités scientifiques les plus en vue de la sucrerie française, était bien désigné pour écrire cet ouvrage et comme dans toutes ses publications il y a apporté la maîtrise de son expérience et l'a marqué de son originalité. Il prédit la disparition, à brève échéance, des quelques grandes raffineries qui monopolisent actuel-

Digitized by Google

lement la production indigène et font la loi sur le marché sucrier.

Les descriptions des appareils sont complétées par des planches bien détaillées et bien claires.

L'ouvrage de M. AULARD est actuellement le seul qui traite des procédés modernes de raffinage, c'est dire qu'il sera bien accueilli par tous ceux qui, à un titre quelconque, s'intéressent à cette belle industrie.

E. SELLIER,
Chimiste en chef du Laboratoire A. VIVIEN.

Manuel du Fabricant de Vernis; Ch. COFFIGNIER. Ingénieur-chimiste. Directeur de l'Usine des Vernis à la Société anonyme des Produits Chimiques de Saint-Denis. In-16 321 p. avec fig. Paris, lib. Bernard Tignol. Prix: 5 francs. (S. M.)

Ce manuel, formant le 87ème de la bibliothèque des Actualités Industrielles, facilitera la tâche des fabricants de vernis, car il leur donne l'origine, la description et quelques caractères analytiques des matières premières employées, la technique de la préparation y est assez développée, quoique restreinte, par le fait de la situation de l'auteur. Le plan de l'ouvrage adopte la classification en vernis gras, vernis à l'essence, vernis à l'alcool. En résumé, l'ouvrage a l'avantage d'avoir été fait par un praticien et un praticien autorisé. (*Ad. Jouve.*)

Chimie photographique; Rodolphe NAMIAS, professeur de Chimie pure et appliquée à l'Université de Milan, traduction de E. JACQUEZ, ex-bibliothécaire des postes et télégraphes. In-8 raisin 496 pag. Paris, lib. Naud. (1902).

La chimie photographique du professeur NAMIAS est un manuel théorique et pratique de photographie, seulement dans ce manuel il s'est borné à l'étude chimique des procédés, laissant de côté tout ce qui concerne l'appareillage photographié. L'auteur expose d'abord les principes qui règlent l'action chimique de la lumière, puis il étudie la lumière et les couleurs, en supposant que le lecteur n'a que des connaissances très élémentaires. Il donne très rapidement une idée du mouvement ondulatoire, des causes qui produisent les couleurs, et des interférences. La photographie pouvant s'effectuer avec l'aide de la lumière artificielle, l'étude de la lumière naturelle et la photométrie font suite à ces premiers chapitres.

Ces préliminaires une fois posés nous entrons au cœur du sujet. Les sels d'argent ont une importance telle que c'est par leur description, bornée naturellement aux applications photographiques, que commence la partie vraiment chimique de l'ouvrage. L'action de la lumière sur les composés argentiques amène à envisager la question de l'image latente. Les différents procédés photographiques sont ensuite passés en revue: daguerréotype, collodion humide, ferrotypie, collodiobromure, collodion sec et gélatino-bromure. Ce dernier procédé, étant le plus répandu et le plus parfait, devait être étudié plus en détail que ses devanciers, aussi trouvons-nous décrits avec les développements nécessaires la préparation et la maturation des émulsions, puis les accidents possibles et la fabrication des plaques. L'essai de la sensibilité et la gradation des plaques sont également traités:

L'exposition et le développement sont la suite naturelle des chapitres précédents. Si nous savons encore peu de choses sur les causes qui provoquent le développement, le domaine de nos connaissances, en revanche, s'est considérablement agrandi en ce qui concerne les révélateurs. Restés longtemps au nombre de quelques unités, ils sont depuis quelques années devenus très nombreux à la suite des recherches de MM. LUMIÈRE et ANDRESEN. Il y a maintenant toute une partie chimique très étudiée, en ce qui concerne l'emploi des révélateurs, aussi en même temps que la description des substances révélatrices trouvons-nous examinés les phénomènes dus au sulfite de sodium et à la présence des alcalis ou des corps pouvant les remplacer dans la composition des bains de développement. Les retardateurs, le fixage, l'affaiblissement et le renforcement viennent clore la partie pratique de l'ouvrage. Les derniers chapitres sont consacrés à la photographie orthochromatique théorique et pratique et à la photographie avec les rayons RŒNTGEN. Un appendice renferme quelques considérations photochimiques et thermophotochimiques; on y trouve esquissées rapidement et considérées au point de vue thermochimique les principales réactions utilisées dans les procédés positifs.

A. GRANGER,
Docteur ès Sciences.

La Pratique de la chimie analytique; Dr. K. A. HENNIGER, professeur à l'École technique de Charlottenbourg; in-8°, 127 p. Lib. Fried. Vieweg und Sohn Braunschweig. (1902.)

Ouvrage destiné à la préparation des élèves chimistes, à la chimie analytique, il leur donne la pratique des réactions qui se produisent dans les dosages et séparations des corps, et cela, appuyé sur des exemples choisis et typiques. C'est, en un mot, un livre réellement pratique, pour les débutants. (*Ad. Jouve.*)

Propriétaire-Gérant: George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF.

Digitized by Google

ANALYSE DES SELS SODIQUES DES ACIDES SULFUREUX ET HYPOSULFUREUX

PAR F. CLICQUES ET L. GESCHWIND

Ingénieurs aux Etablissements KUHLMANN

Le plus ordinairement, l'analyse de ces produits est simple, commode, exacte et facile; c'est le cas notamment pour les sulfites. Parfois, comme cela arrive avec des mélanges complexes, riches en hyposulfite, les procédés de dosage se compliquent et deviennent d'une utilisation pénible. Cependant, nous verrons que, par l'emploi judicieux de réactions simples, il est possible, dans ce dernier cas, de simplifier beaucoup les méthodes connues et de les rendre aussi rapides que les plus rapides parmi toutes celles qui sont d'usage courant en chimie analytique.

Nous dirons d'abord quelques mots de l'analyse des produits sodiques sulfités.

I. — ANALYSE DES SULFITES.

1° Analyse d'un sulfite neutre. — Le sulfite neutre du commerce n'est pas pur; il renferme généralement: du sulfite SO^3Na^2, du carbonate et du sulfate qu'il s'agit de doser dans le mélange.

A. — Dosage du sulfite. — Il est facile et précis ; il repose sur l'oxydation de l'acide sulfureux par l'iode; il s'opère titrimétriquement.

On fait usage, pour cela, d'une liqueur d'iode N/10 dont 1cc. représente 0gr.,0063 de SO^3Na^2 ou 0gr.,0032 de SO^2. Avec cette liqueur on titre sur une solution du sulfite dont la concentration est voisine de celle d'une liqueur N/10.

Soit x le poids de la prise d'essai ou V son volume; T le nombre de cc. de liqueur d'iode N/10, nous pourrons écrire:

$$SO^3Na^2\ \%\ gr. = \frac{T \times 0{,}0063 \times 100}{x}\ ; \qquad SO^3Na^2 \text{ par litre} = \frac{T \times 0{,}0063 \times 1000}{V}$$

Si, comme cela se fait généralement, nous voulons exprimer les résultats en SO^2, nous aurons:

$$SO^2\ \% = \frac{T \times 0{,}0032 \times 100}{x}\ ; \qquad SO^2 \text{ par litre} = \frac{T \times 0{,}0032 \times 1000}{V}$$

B. — Dosage du carbonate. — Lorsqu'on traite une solution de sulfite neutre par un acide, le sulfite cède la moitié de sa base à l'acide et il se forme du bisulfite. Si on opère en présence de méthylorange comme indicateur, celui-ci vire dès que tout le sulfite est transformé en bisulfite. Lorsque la prise d'essai examinée est chimiquement pure, on peut donc, dans le cas d'un sulfite, doser l'acide sulfureux au moyen d'une liqueur d'acide sulfurique N/10, tout aussi bien qu'avec la liqueur d'iode N/10.

Mais, s'il existe en présence, une quantité indéterminée de carbonate de soude, celui-ci titre comme s'il était seul en saturant une proportion chimiquement équivalente de liqueur acide N/10, dont un cc. équivaut à 0gr.,0053 de CO^3Na^2.

Si donc, nous avons affaire à un sulfite chargé de carbonate de sodium, le titre alcalimétrique nous indiquera la teneur globale en SO^3Na^2 et CO^3Na^2. Pour déterminer la teneur d'un sulfite en CO^3Na^2, il est donc nécessaire que nous déterminions, au préalable, le titre d'iode, puis, ensuite, le titre alcalimétrique.

Soit x le poids de la prise d'essai ou V son volume. Appelons T le nombre de cc. de liqueur d'iode N/10 utilisée et θ le nombre de cc. de liqueur d'acide sulfurique N/10.

Si le sulfite est chimiquement pur, nous pourrons écrire:

$$SO^3Na^2\ \%\ gr. = \frac{\theta \times 0{,}0126 \times 100}{x} = \frac{T \times 0{,}0063 \times 100}{x}$$

$$SO^3Na^2 \text{ par litre} = \frac{\theta \times 0{,}0126 \times 1000}{V} = \frac{T \times 0{,}0063 \times 1000}{V}$$

Si, au contraire, le sulfite renferme du carbonate de sodium, nous aurons :

$$CO^3Na^2\ \% = \frac{(2\theta - T)\ 0{,}0053 \times 100}{2x}\ ; \qquad CO^3Na^2 \text{ par litre} = \frac{(2\theta - T)\ 0{,}0053 \times 1000}{2V}$$

Digitized by Google

C. — Dosage du sulfate de sodium. — Il ne nous est plus permis, ici, d'utiliser la méthode titrimétrique ; nous devrons opérer gravimétriquement. Le dosage, au reste, est simple. Nous pouvons :

1° Oxyder la prise d'essai, soit par la liqueur d'iode, soit par le permanganate (dans ce dernier cas il faut redissoudre le précipité d'oxyde manganique par HCl), doser l'acide sulfurique total et du résultat, soustraire l'acide sulfurique correspondant à SO^2 et indiqué par le titre d'iode ; le chiffre obtenu est calculé en SO^4Na^2

Ou bien :

2° Doser directement l'acide sulfurique existant en acidifiant franchement par HCl, portant à l'ébullition pour chasser SO^2 et précipitant par le chlorure de baryum.

Dans aucun de ces deux cas on ne rencontre de difficultés sérieuses.

2° *Analyse d'un bisulfite.* — Nous venons de voir combien était simple l'analyse d'un sulfite neutre ; le problème se complique légèrement dans le cas d'un bisulfite. A part l'acide sulfurique qui est une impureté constante du bisulfite de soude et qui peut se doser, d'ailleurs, de la même façon que dans le sulfite neutre, nous pouvons trouver ici de l'acide sulfureux sous trois formes :

1° A l'état combiné, pour former du bisulfite ;

2° A l'état combiné, pour former du sulfite ;

3° A l'état libre.

A. — Cas du bisulfite et du sulfite. — S'il existe en présence du bisulfite et du sulfite, nous appliquerons ce que nous avons dit à propos du sulfite neutre.

Sur une première prise d'essai d'un volume V, nous déterminerons le titre d'iode T ; nous obtiendrons ainsi la teneur du produit en SO^2 total, soit :

$$SO^2 \text{ total par litre} = \frac{T \times 0{,}0032 \times 1000}{V}$$

Sur une seconde prise d'essai V, nous déterminerons le titre alcalimétrique θ, en présence de méthylorange. Nous obtiendrons ainsi l'acide sulfureux correspondant au sulfite neutre, soit :

$$SO^2 \text{ du sulfite, par litre} = \frac{2\theta \times 0{,}0032 \times 1000}{V}$$

Par différence, nous aurons alors l'acide sulfureux correspondant à SO^3NaH, soit :

$$SO^2 \text{ du bisulfite, par litre} = \frac{T \times 0{,}0032 \times 1000}{V} - \frac{2\theta \times 0{,}0032 \times 1000}{V} = \frac{(T - 2\theta) \times 0{,}0032 \times 1000}{V}$$

B. — Cas du bisulfite et de l'acide sulfureux libre. — Comme tout à l'heure, nous déterminerons tout d'abord l'acide sulfureux total, au moyen du titre d'iode, puis, en nous basant sur ce fait que le bisulfite est neutre au méthylorange, nous déterminerons l'acide sulfureux libre au moyen d'une liqueur de soude N/10. Par différence nous obtiendrons l'acide sulfureux combiné à l'état de bisulfite.

II. — Analyse d'un mélange complexe contenant de l'hyposulfite, du carbonate, du sulfite et du sulfate de sodium.

D'après ce que nous avons dit précédemment, l'analyse des sulfites ne présente aucune difficulté sérieuse. Il n'en est plus de même lorsque l'hyposulfite intervient dans les réactions. C'est le cas, notamment, pour les produits intermédiaires obtenus au cours de la fabrication de l'hyposulfite ; c'est encore le cas, lorsque l'on a affaire à l'hyposulfite cristallisé.

Différentes méthodes ont été proposées pour l'analyse de l'hyposulfite de sodium ; nous résumerons succinctement les principales ; mais, auparavant, nous dirons quelques mots du dosage de l'acide sulfurique dans ce produit.

1° *Dosage de l'acide sulfurique dans un hyposulfite ou une liqueur contenant de l'hyposulfite de sodium.* — Ce dosage peut s'effectuer de plusieurs façons.

α. — Dosage avec décomposition préalable du sulfite et de l'hyposulfite.

D'après Jagnaux, on dissout 5gr. d'hyposulfite dans l'eau, on ajoute de l'acide chlorhydrique et on chauffe jusqu'à cessation de dégagement d'acide sulfureux. On filtre alors pour séparer le soufre et, dans le filtrat clarifié, on précipite l'acide sulfurique par le chlorure de baryum ; on calcule le SO^4Ba en $SO^4Na^2,10H^2O$.

Cette méthode donne généralement des résultats trop élevés ; pendant la décompo-

Digitized by Google

sition par HCl une portion de l'acide sulfureux peut s'oxyder et occasionner ainsi une légère surcharge. En outre, pour exécuter le dosage de cette façon, il est nécessaire d'opérer une décomposition à chaud, une filtration suivie de lavages, une précipitation suivie d'une nouvelle filtration, opérations assez longues qu'il convient de supprimer quand on le peut. Il vaut mieux opérer comme suit :

β. — Dosage sans décomposition préalable. — On porte la solution de la prise d'essai à l'ébullition et on ajoute du chlorure de baryum. En même temps que du sulfate de baryum, il se précipite du sulfite et de l'hyposulfite de baryum. Ceci fait, on laisse reposer $12^{h.}$ à chaud, puis on décante, et on fait passer le précipité sur le filtre; à ce moment, on lave à l'eau acidulée par HCl qui décompose le sulfite et l'hyposulfite, puis on termine comme dans le cas d'un dosage ordinaire d'acide sulfurique.

Pour le dosage des autres éléments, voici les méthodes qui ont été proposées :

1re Méthode. — On dissout $10^{gr.}$ dans $500^{cc.}$

Sur une première prise d'essai de $4^{gr.}$, soit sur $200^{cc.}$ de la solution, on détermine l'acide sulfurique réel comme nous venons de l'indiquer. On le calcule en $SO^4Na^2,10H^2O$.

Sur une seconde prise d'essai de $0^{gr.},8$ cette fois, soit sur $25^{cc.}$, on détermine le soufre total. Pour cela on oxyde par le permanganate en ajoutant d'une solution de ce corps jusqu'à coloration rose persistante. Pendant l'opération il se forme un précipité abondant d'hydrate manganique; on le redissout en chauffant et en traitant par l'acide chlorhydrique. Quand la dissolution est complète, on porte à l'ébullition et on précipite par le chlorure de baryum ; on laisse déposer, on filtre et on lave à l'eau acidulée. Du poids du précipité on déduit le soufre total.

Enfin, sur une dernière prise d'essai de $0^{gr.},5$, soit sur $25^{cc.}$. on détermine le titre d'iode avec la liqueur d'iode N/10;

Soient :

S. Le soufre du sulfite et de l'hyposulfite (S total — S du sulfite) pour $100^{gr.}$

I. L'iode absorbé par $100^{gr.}$

x. Le soufre de l'hyposulfite.

y. Le soufre du sulfite.

Nous pouvons écrire :

$$S = x + y$$

D'autre part, les réactions qui interviennent entre l'iode, le sulfite et l'hyposulfite peuvent s'établir comme suit :

$$(1)\quad \underbrace{2(S^2O^3Na^2)}_{\text{dont } 2S^2 = 64 \times 2} + \underbrace{2\,I}_{127 \times 2} = 2NaI + S^4O^6Na^2$$

$$(2)\quad \underbrace{SO^3Na^2}_{\text{dont } S = 32} + \underbrace{2\,I}_{127 \times 2} + H^2O = 2IH + SO^4Na^2$$

Ces égalités nous permettent de poser l'équation suivante :

$$I = \frac{x \times 127}{64} + \frac{y \times 254}{32}$$

d'où, en réduisant au même dénominateur :

$$I = \frac{x \times 127}{64} + \frac{y \times 508}{64}$$

d'où, enfin :

$$64\,I = 127\,x + 508\,y$$

Nous arrivons donc, en fin de compte, à un système de deux équations, à deux inconnues :

$$\begin{aligned} &(A)\quad S = x + y \\ &(B)\quad 64\,I = 127\,x + 508\,y \end{aligned}$$

Résolvons par rapport à x, il vient :

$$\begin{aligned} 64\,I &= 127\,x + (S - x)\,508 \\ x\,(508 - 127) &= 508\,S - 64\,I \end{aligned}$$

et, enfin :

$$x = \frac{508\,S - 64\,I}{381} \qquad y = S - x$$

Nous avons ainsi dosé le sulfate, le sulfite, l'hyposulfite; reste le carbonate. On a proposé, pour son dosage, de titrer alcalimétriquement, à l'ébullition, en présence de la

Digitized by Google

phénolphtaléine. Cette méthode est inexacte; en effet, par suite d'un curieux phénomène de dissociation du sulfite, phénomène qui pourra faire l'objet d'une communication ultérieure, la solution mixte contenant du sulfite et du carbonate, en présence de phtaléine du phénol et portée à l'ébullition, rougit encore, bien après que tout le carbonate *réel* est saturé.

Ce procédé de dosage est donc à proscrire; nous verrons tout à l'heure comment on peut le remplacer.

2° *Méthode.* — Cette méthode est due à SCHLAGDENHAUFEN; on dessèche avec soin, à basse température, un échantillon de l'hyposulfite à essayer; on en pèse 10gr. que l'on introduit dans un ballon de 50cc.; on affleure, on porte à 60° C. et on ajoute une liqueur titrée d'acide sulfurique jusqu'à décomposition complète du sulfite et de l'hyposulfite, c'est-à-dire jusqu'à cessation du dégagement d'acide sulfureux et lorsqu'un papier imprégné d'une solution mixte d'acide iodique et d'amidon, trempé dans le liquide, reste incolore.

L'hyposulfite et le sulfite sont ainsi transformés en sulfate; on lit le nombre de centimètres cubes de liqueur acide employée et on en déduit la soude correspondante.

Soient :

x poids du sulfite
y — de l'hyposulfite
$P = x + y =$ poids total sulfite et hypo
x' poids de soude correspondant au sulfite
y' — — — à l'hyposulfite
$P' = x' + y' =$ poids de soude total
E équivalent de la soude
A — du sulfite
B — de l'hyposulfite

on peut écrire :

$$\frac{A}{E} = \frac{x}{x'}; \quad \frac{B}{E} = \frac{y}{y'}$$

d'où :

$$x' = \frac{Ex}{A}; \qquad y' = \frac{Ey}{B} \qquad P' = \frac{Ex}{A} + \frac{Ey}{B}$$

En résolvant, il vient :

$$x = P - y; \quad P' = \frac{E(P - y)}{A} + \frac{Ey}{B}; \quad y = \frac{B(P'A - PE)}{E(A - B)}; \quad x = \frac{A(PE - P'B)}{E(A - B)}$$

S'il existe, en présence, du sulfate ou du carbonate, il est évident, qu'avec cette méthode, il faut les déterminer séparément.

3° *Méthode.* — Cette méthode est celle de FORDOS et GÉLIS.

On dose d'abord le sulfate de soude comme nous l'avons indiqué.

On dissout ensuite dans l'eau 2gr. de l'hyposulfite à essayer; on ajoute 0gr.,5 de carbonate de magnésium pur, puis on titre à l'aide d'une liqueur d'iode à 10gr. d'iode et 15gr. d'iodure de sodium par litre. Dans la liqueur ainsi oxydée on dose alors l'acide sulfurique au moyen du chlorure de baryum.

Sachant que la liqueur d'iode réagit sur l'hyposulfite en donnant du tétrathionate de sodium, sur le sulfite en donnant du sulfate de sodium, connaissant d'autre part le titre d'iode, le sulfate réel préexistant et le sulfate dosé après oxydation, on possède toutes les données nécessaires pour calculer la teneur en sulfite et en hyposulfite de l'échantillon.

4° *Méthode.* — Toutes les méthodes que nous venons d'indiquer sont longues, pénibles, parfois peu exactes, toujours incomplètes. Elles peuvent néanmoins servir dans les laboratoires; mais, dans l'industrie, où il s'agit de pouvoir faire de nombreuses analyses en un temps très court et surtout d'être renseigné rapidement, elles ne sont pas applicables.

Nous avons cherché à réaliser ces desiderata et nous y sommes parvenus par l'étude attentive des réactions suivantes :

$$(1) \quad 2S^2O^3Na^2 + 2I = 2NaI + S^4O^6Na$$
$$(2) \quad SO^3Na^2 + 2I + H^2O = 2IH + SO^4Na^2$$
$$(3) \quad 2SO^3Na^2 + SO^4H^2 = SO^4Na^2 + 2SO^3NaH$$

Si donc, d'après les équations (1) et (2), nous prenons le titre d'iode sur une prise d'essai du mélange de sulfite, d'hyposulfite et de carbonate, nous doserons ainsi en bloc le sulfite et l'hyposulfite. Comme produits de la réaction, nous formons: dans le cas de l'hyposulfite, de l'iodure de sodium et du tétrathionate de sodium; dans le cas du sulfite, de l'acide iodhydrique et du sulfate de sodium. L'iodure de sodium, le tétrathionate, le sulfate de sodium sont inactifs; l'acide iodhydrique, qui correspond, moléculairement

Digitized by Google

parlant, au sulfite, est titrable et par conséquent dosable. Si, en présence, il existe du carbonate de sodium, celui-ci sature en partie l'acide iodhydrique formé en donnant de l'iodure de sodium et il ne reste de réellement titrable que la portion d'acide iodhydrique non saturée par le carbonate de sodium.

A la liqueur même qui a servi pour déterminer le titre d'iode ajoutons donc une trace de SO^2 pour détruire l'iode en excès, et décolorer le liquide, laissons ensuite tomber quelques gouttes de méthylorange, et titrons avec une liqueur de soude décinormale ; nous obtiendrons ainsi la somme algébrique : sulfite — carbonate.

Sur une nouvelle prise d'essai, toujours en présence du méthylorange, déterminons maintenant un nouveau titre au moyen d'une liqueur d'acide sulfurique. Nous doserons ainsi le carbonate et le sulfite en bloc, ou, pour parler plus exactement, le carbonate et la moitié du sulfite, puisque, pour $2SO^3Na^2$, il faut SO^4H^2. Si les trois titres : titre d'iode, titre acidimétrique après action de l'iode, titre alcalimétrique, sont effectués au moyen de liqueurs N/10 sur des prises d'essai égales, les indications qu'ils nous auront fournies nous permettront de déterminer les diverses inconnues du problème.

Appelons en effet :

S sulfite
H hyposulfite
C carbonate
T titre d'iode
t titre acidimétrique après action de l'iode
θ titre alcalimétrique

Nous pouvons écrire :

$$(1)\quad T = S + H$$
$$(2)\quad t = S - C$$
$$(3)\quad \theta = \frac{S}{2} + C \quad \text{ou} \quad 2\theta = S + 2C$$

De (2) et (3) nous tirons :

$$C = S - t$$
$$2\theta = S + 2(S - t)$$
$$2\theta + 2t = 3S$$
$$\theta + t = \frac{3S}{2}$$

D'où :

$$S = \frac{\theta + t}{1,5}$$

Partant de là nous aurons :

$$C = \frac{\theta + t}{1,5} - t \qquad H = T - \frac{\theta + t}{1,5}$$

Remarquons en passant que, comme nous disposons de deux équations exprimant C ou S par rapport à t et θ, nous pouvons vérifier l'analyse en portant les valeurs obtenues pour S ou C dans l'une ou l'autre des deux équations qui doivent, si les titres sont exacts, satisfaire à ces quantités.

Appelons maintenant x le poids de la prise d'essai ou V son volume ; nous aurons les teneurs en sulfite, hyposulfite et carbonate pour $100^{gr.}$ ou $1000^{cc.}$ du produit au moyen des équations suivantes :

1° *Sulfite :*

Sulfite °/o grammes $S = \dfrac{100\,(\theta + t)\,0,0063}{1,5\,x}$

Sulfite par litre $S' = \dfrac{1000\,(\theta + t)\,0,0063}{1,5\,V}$

2° *Hyposulfite :*

Hyposulfite °/o grammes $H = \dfrac{[150\,T - 100\,(\theta + t)]\,0,0248}{1,5\,V}$

Hyposulfite par litre $H' = \dfrac{[1500\,T - 1000\,(\theta + t)]\,0,0248}{1,5\,V}$

3° *Carbonate :*

Carbonate °/o grammes $C = \dfrac{[100\,\theta - 50\,t]\,0,0053}{1,5\,x}$

Carbonate par litre $C' = \dfrac{[1000\,\theta - 500\,t]\,0,0053}{1,5\,V}$

Il peut se faire que la quantité de carbonate existante en présence du sulfite et de l'hypo-

Digitized by Google

sulfite soit supérieure à celle qui serait nécessaire pour saturer l'acide iodhydrique formé lors de la réaction de l'iode sur le sulfite. Dans ce cas, il faudrait, après la prise du titre d'iode, titrer l'excès de CO^3Na^2, à l'aide d'une liqueur acide. Le titre t au lieu d'indiquer S — C, donnerait alors C — S et, dans les équations, il faudrait alors lui donner une valeur négative.

La méthode que nous préconisons se résume donc dans la détermination de trois titres au moyen de liqueurs N/10, sur deux prises d'essai différentes ; les virages sont nets et faciles à saisir ; les résultats obtenus sont donc très exacts, à la condition que les liqueurs titrées soient elles-mêmes bien préparées. De plus, la rapidité des manipulations est extrême ; en quelques minutes, il est possible, dans un hyposulfite quelconque ou dans une lessive d'hyposulfite, de déterminer les trois constituants principaux : hyposulfite, sulfite et carbonate. Notre procédé permet en outre d'effectuer des analyses en séries, ce qui est un avantage inappréciable, tant pour les recherches industrielles que pour les analyses commerciales ; il est de plus, très économique, puisqu'il supprime l'emploi de réactifs parfois assez coûteux et évite les chauffages, les filtrations, les calcinations, etc.

C'est là encore un avantage qui dans l'industrie, de même que dans les laboratoires privés, n'est nullement négligeable.

La Madeleine, 18 Juin 1902.

SUR LE NÉROLY ET LA RÉCOLTE ACTUELLE

PAR RENÉ VARALDI

Ingénieur Chimiste à Cannes.

Sans vouloir contester les travaux entrepris durant les cinq dernières années sur le *néroly*, essence de fleurs d'oranger bigarade — *Citrus bigaradia Risso* — et considérant seulement quelques remarques faites durant la récolte, nous croyons pouvoir affirmer que si la température moyenne de l'année et l'état hygrométrique influent considérablement sur la constitution (comme d'ailleurs sur les rendements) des essences de néroly, ils n'influent pas seuls. Ainsi, tandis que l'ensemble des fleurs distillées du 5 au 15 mai, période relativement froide et commencement de récolte donne un produit de densité élevée, près de 880 (à 15°), les fleurs distillées, alors que la température s'est relevée, nous donnèrent un produit dont la densité va en diminuant, de telle sorte que le 21 mai les fleurs que nous avons distillées, nous ont donné une essence dont la densité, pour l'ensemble de la journée, était de 862 au plus. Il est vrai de dire que la veille ces fleurs avaient subi une élévation de température et un fort mistral accompagné de sirocco (simoun d'Afrique traversant la Méditerranée). Nous avons vu ensuite cette densité se maintenir vers cette limite. Nous pouvons d'après cela dire d'avance que cette année la récolte de la fleur d'oranger s'étant faite dans une période assez froide vu l'époque à laquelle on se trouvait, la maturité des fleurs est moins parfaite et par suite de ce manque de chaleur et aussi de cet excès de pluies, les transformations mystérieuses des substances organiques dans la plante s'étant accomplies moins régulièrement et en grande quantité, les produits finaux sont, de l'avis unanime, de densité plus élevée, c'est-à-dire moins riches en éthers et par conséquent de beaucoup moins fins comme odeur et suavité.

Voici maintenant le second facteur dont nous voulons parler : nous avons été à même de constater que la *fraîcheur* et la conservation de la fleur influent sur le rendement en éthers et produits volatils (comme d'ailleurs sur le rendement total de l'essence) et par conséquent sur la densité du néroly et aussi sur la finesse et l'intensité du parfum de l'eau d'entraînement condensée qui est l'eau de fleurs d'oranger. Tandis que des fleurs distillées aussitôt cueillies, nous avaient donné le 21 mai au matin une essence de densité très faible : 858, les fleurs reçues très tôt le même jour et mises dans nos caves sous faible épaisseur, et dans les meilleures conditions pour éviter l'échauffement, nous ont donné des essences dont la densité moyenne fut de 864-865. Les eaux obtenues dans les deux cas étaient presque identiques. Un lot de fleurs reçues avec les autres, laissées intentionnellement en tas et ayant subi un échauffement par le fait même, nous ont donné une essence dont la densité a été voisine même de 880 avec une eau de qualité très inférieure. Nous avons conclu de ces expériences que la densité du néroly est d'autant plus faible que les fleurs ont été distillées plus fraîches. C'est donc un important facteur que celui de la fraîcheur de la fleur employée. Il est à croire que les ferments et les constituants de la fleur agissent sur les parties volatiles, et soit décomposition, soit saponification, soit aussi évaporation, privent l'essence des éthers et parties légères qui lui donnent sa « finesse et sa souplesse », et qui dissous donnent le parfum et le goût de l'eau. Par malheur il est difficile dans les

Digitized by Google

usines traitant une certaine quantité, de distiller, malgré de gros alambics en nombre, au fur et à mesure de la cueillette ou de l'arrivée des fleurs, qui parfois viennent déjà de loin. On doit seulement recommander aux distillateurs de travailler leurs fleurs le plus tôt possible et de les laisser séjourner le moins en sacs et en tas pour obtenir un produit fin au point de vue « *essence* » comme, et surtout, au point de vue « *eau* ».

Deux mots sur la récolte qui approche de sa fin : les fleurs se maintiennent à un bon prix quoique leur rendement soit très médiocre. En effet, à cause du froid, des pluies que nous avons eus durant la première quinzaine de mai et avant cette époque, le rendement obtenu en distillant des quantités a été en moyenne de 15 °/₀ inférieur à celui des années précédentes, voici d'ailleurs un tableau indicatif des rendements obtenus à notre usine de Cannes.

Date.	Rendement de 1.000 kg. de fleurs.	Date.	Rendement de 1.000 kg. de fleurs.
5 mai	0,809	18 mai	0,975
6 —	0,822	19 —	0,995
7 —	0,846	20 —	0,960
8 —	0,893	21 —	0,985
9 —	0,880	22 —	0,997
10 —	0,823	23 —	0,995
11 —	0,851	24 —	1,000
12 —	0,860	25 —	1,050
13 —	0,780	26 —	1,070
14 —	0,803	27 —	1,080
15 —	0,807	28 —	1,095
16 —	0,813	29 —	1,000
17 —	0,820	30 —	0,990

Il est à remarquer que jusqu'au 18 mai le rendement a été au-dessous de 0^{kg},900 °/₀₀, et à partir du 23, et seulement pour quelques jours, de 1^{kg} °/₀₀, chiffre qui a été atteint et dépassé beaucoup plus souvent dans les campagnes précédentes et qui devrait normalement se maintenir constant dès le dixième jour de la récolte.

En résumé, cette année on doit s'attendre, pour le produit pur, à un néroly d'odeur un peu moins fine, moins suave, de densité plutôt forte, mais comme les fleurs sont venues en assez grande quantité, on peut dire que c'est une récolte moyenne quoique inférieure à celle de 1901.

Cannes, le 1er Juin 1902.

LES RÈGLEMENTS D'EXPERTISES ET LA RÉPRESSION DES FRAUDES DANS LE COMMERCE DU BEURRE ET DU LAIT

Par M. Ferdinand JEAN

Chef du Laboratoire de la Société d'hygiène.

Si l'on en juge par les doléances des intéressés, et les démarches qui sont faites à leur instigation, auprès des pouvoirs publics, par des conseillers généraux, des députés, des sénateurs, il faut croire que la Loi de 1897, sur la margarine et la répression des fraudes dans le commerce des beurres, est loin d'avoir l'efficacité que l'industrie agricole et laitière a escomptée avec tant d'enthousiasme, lors du vote de la Loi.

Dans ces derniers temps, ces doléances ont dû prendre une certaine acuité, puisque le ministre de la Justice a demandé officieusement au Parquet de la Seine, un rapport sur les moyens à employer pour assurer l'application de la Loi de 1897, en ce qui concerne une répression plus efficace de la fraude dans le commerce des beurres.

Le Parquet de la Seine a dû être assez embarrassé pour donner satisfaction à cette demande. Depuis que la Loi de 1897 est entrée en vigueur, les magistrats, éclairés par les débats soulevés à l'occasion de plusieurs gros procès relatifs à la fraude des beurres, ont, en effet, été amenés à constater que les règlements d'expertise, visés par la circulaire ministérielle en date du 13 février 1898, et destinés à assurer l'application de la Loi de 1897 sont impuissants, dans la grande majorité des cas, à déceler la fraude des beurres par la margarine et à servir de base à des poursuites correctionnelles. Le Parquet n'aura pu que

Digitized by Google

constater son impuissance relative et s'il a signalé un remède à la situation actuelle, il n'a pu le trouver que dans une modification à la Loi de 1897 prescrivant un nouveau mode de dénaturation de la margarine, la fixation des limites très serrées, par suites arbitraires, pour les indices des beurres purs, la prohibition de la vente des beurres dits anormaux, enfin toute une nouvelle réglementation qui pour être réellement efficace devrait être l'objet d'une entente internationale entre les pays producteurs de beurre.

Il est, en effet, bien établi que les données numériques par *tous* les procédés employés dans les expertises de beurres, varient pour différents beurres, au point qu'entre les nombres qui s'écartent le plus de ceux fournis par la margarine et ceux qui s'en rapprochent le plus, il existe une zone de nombres qui peuvent tout aussi bien s'appliquer à des beurres purs qu'à des beurres margarinés [1].

Il en résulte que les méthodes d'expertises les plus perfectionnées ne permettent pas à l'expert de se prononcer sur la pureté d'un beurre, dont il ignore l'origine, tant que la fraude n'atteint pas 30 % [2].

On voit que les lois sur la répression de la fraude dans le commerce des matières alimentaires ne peuvent avoir d'efficacité que si des règlements d'expertises en assurent l'application. Avant de présenter la Loi de 1897, le ministre de l'Agriculture a dû certainement consulter son comité scientifique ; il doit reconnaître maintenant qu'il était mal renseigné, puisque la Commission qui a approuvé le rapport de MM. Müntz, Durand et Milliau a fixé des règles d'expertises sans tenir compte que les beurres, comme tous les produits d'ordre physiologique, présentent des caractères physiques et chimiques variables, selon la race des vaches, la ration alimentaire, les saisons, les climats et qu'il existe des beurres naturels à indices tellement anormaux qu'ils donnent à l'analyse les caractères des beurres margarinés à 30 et 35 % de sorte que les règlements d'expertises, qui devaient assurer l'application de la Loi de 1897, ne permettent pas d'affirmer, dans la grande majorité des cas, la fraude si elle n'atteint pas 30 à 35 % [3].

Comme il est démontré qu'on peut communément incorporer au beurre 25 à 30 % de margarine, tout en restant dans les limites observées pour certains beurres naturels, et que les beurres qui ne peuvent supporter 10 % de margarine sans sortir des limites de la composition des beurres sont très rares [4], on voit que la porte reste largement ouverte aux fraudeurs, et combien sont justifiées les plaintes de l'industrie laitière et des producteurs des beurres, en ce qui concerne la non efficacité de la Loi de 1897.

On a mis évidemment la charrue avant les bœufs, en promulgant une loi sans avoir la certitude que des règlements d'expertises pourraient en assurer l'efficacité, et maintenant tout est à refaire.

Pour qu'une loi sur la répression de la fraude dans le commerce des beurres soit efficace, il faudrait arriver par une entente internationale à prescrire un mode de dénaturation de la margarine, par addition de produits facilement décelables à l'analyse, puis entrer dans la loi arbitraire en fixant des indices très bas pour les beurres purs et interdire la vente des beurres dits anormaux.

La fixation des limites minima et maxima assez étroites pour ne pas laisser place à la fraude et l'interdiction de mise en vente des beurres anormaux, nous paraissent arbitraires et antiscientifiques et de nature à soulever les protestations des producteurs de beurres et des pays étrangers. Il résulte en effet, d'une foule d'observations, que les beurres de composition dite anormale, sont des beurres d'excellente qualité qui présentent les caractères organoleptiques des beurres purs, et que rien ne permet de les distinguer les uns des autres, ni au goût, ni à l'odorat [5].

Il serait donc tout à fait arbitraire, sous le prétexte que la science est impuissante à déceler une fraude, en somme non nuisible à la santé des consommateurs, de prohiber toute une catégorie de produits naturels, en enserrant, dans des moyennes analytiques, la composition de ces produits, dans des limites que la nature ne réalise pas toujours.

En 1899, sur la proposition de M. Müntz, M. le Ministre de l'Agriculture a chargé de mission, MM. Condon et Rousseau, de l'Institut agronomique, à l'effet d'étudier sur place la composition des beurres néerlandais. Après les travaux de van Rijn, de Lescœur, d'une foule de savants belges, et des enquêtes faites par les soins des gouvernements belge et allemand, on était déjà fixé sur l'existence de beurres anormaux naturels hollandais et belges, aussi, l'utilité de cette mission n'était peut-être pas bien justifiée, et la mission, dans son rapport publié en 1901, dans le *Bulletin de l'Agriculture*, n'a pu que confirmer

1. Crismer, *Bl. Assoc. belge Chim.*
2. Lescœur, Les beurres anormaux. Lille.
3. Lescœur, Les beurres anormaux. Lille.
4. Lescœur, Les beurres anormaux. Lille.
5. Vauters, La loi belge sur la dénaturation de la margarine.

Digitized by Google

ce que l'on savait déjà, c'est-à-dire qu'on trouve en Hollande des beurres naturels présentant à l'analyse les caractères de beurres margarinés à haute dose.

Se plaçant au point de vue expertise, MM. Condon et Rousseau déclarent dans les conclusions de leur rapport adressé au ministre de l'Agriculture « que si, en présence d'un » beurre anormal d'origine hollandaise fabriqué pendant les mois d'octobre à novembre, » l'expert ne peut, en conscience, affirmer que ce produit a été fraudé par addition de » margarine, il a, en revanche, le devoir de déclarer que c'est là un beurre anormal, *il » a même le droit, en le comparant aux beurres de notre pays, de dire que pour la » France, ce beurre n'est pas un produit marchand* ».

Comme il n'y a pas qu'en Hollande qu'on trouve des beurres anormaux, qu'il en existe aussi en Belgique, et très probablement en France, qu'il y a maintenant dans les grandes beurreries des chambres réfrigérentes où les beurres sont conservés frais pendant plusieurs mois, pour ne les mettre en vente que lorsque les cours sont avantageux et que, dans la plupart des cas, l'expert n'a pas de renseignements précis sur l'origine des beurres incriminés, ni sur l'époque de leur fabrication, l'expert ne pourra guère user du droit que MM. Condon et Rousseau lui accordent, et ce, d'autant plus, qu'aucune sanction légale ne peut consacrer la prohibition comme *produit non marchand*, d'un beurre naturel sous le prétexte qu'à l'analyse, il fournit des indices anormaux, alors qu'aucun caractère organoleptique ne permet de le distinguer du beurre à indices normaux.

Puisqu'il est établi que, dans un grand nombre de cas, l'analyse chimique ne peut déceler en toute certitude la fraude des beurres, et qu'on ne connaît pas de corps naturel isolable, ou seulement décelable, qui permette de caractériser la margarine dans des mélanges avec le beurre, il faut se résoudre à chercher la solution du problème de la répression des fraudes dans le commerce des beurres, en dehors des méthodes scientifiques; c'est ce qu'on a fait en Belgique et en Allemagne par des lois prescrivant la dénaturation de la margarine par addition de produits inoffensifs, facilement décelables à l'analyse, dans les mélanges de beurre et de margarine.

En Allemagne, depuis 1897, la loi prescrit la dénaturation de la margarine par addition de 10 °/₀ d'huile de sésame. Comme on peut au moyen de l'acide chlorhydrique, sucré ou furfurolé, déceler de minimes quantités d'huile de sésame, la fraude des beurres par addition de margarine allemande est facile à caractériser. Mais les beurres d'importation provenant de pays où la dénaturation de la margarine n'est pas imposée, doivent présenter à l'expertise les mêmes incertitudes, que celles signalées en ce qui concerne les expertises en France, pour les beurres douteux ou anormaux.

On n'est pas encore absolument fixé sur l'efficacité de la loi allemande; on a prétendu en effet, que les vaches qui reçoivent dans la ration alimentaire des tourteaux de sésame, fournissent du beurre donnant la réaction colorée caractéristique de l'huile de sésame, ce qui les ferait confondre avec des beurres margarinés. Cependant, d'après des expériences récentes, faites avec beaucoup de soin en Angleterre, et qui ont prouvé que le beurre de lait des vaches nourries au tourteau de sésame, ne donne pas les réactions de l'huile de sésame même après deux mois de nourriture au moyen d'une quantité aussi élevée de tourteaux de sésame que les vaches peuvent accepter, l'objection de l'influence de la ration alimentaire ne serait pas fondée.

La loi allemande aura donc une certaine efficacité pour empêcher la fraude des beurres, jusqu'à ce que les chimistes aient trouvé le moyen de préparer de l'huile de sésame exempte de l'impureté qui permet de la caractériser facilement, ce qui ne paraît pas impossible. Tout récemment, un journal, « La Laiterie Belge », annonçait qu'on arrivait à ce résultat par un traitement à l'eau oxygénée, et d'après d'autres sources, au moyen de l'ozone[1].

Il y a la évidemment un point noir pour l'avenir de la loi allemande; c'est sans doute en prévision de cet aléa que la récente loi belge a prescrit la dénaturation double de la margarine par mélange au cours de l'opération du barattage de 50 parties d'huile de sésame et une partie au moins de fécule de pomme de terre déshydratée, par 1000 parties en poids de graisses et d'huiles employées à la fabrication de la margarine.

Les plus faibles quantités de fécule pouvant être décelées par la teinture d'iode et par l'examen au microscope, la présence d'huile de sésame et de fécule dans un beurre permet donc de conclure en toute certitude à une addition de margarine belge[2].

1. Désireux de vérifier ces dires nous avons soumis de l'huile de sésame et de l'huile de coton à un courant prolongé d'ozone, et nous avons reconnu que les huiles ainsi traitées fournissaient encore, peut-être avec un peu moins d'intensité, les réactions du sésame par l'acide chlorhydrique sucré ou furfurolé et la réaction du coton par le procédé Halphen. Les résultats ont été les mêmes après traitement à l'eau oxygénée.

2. D'après des expériences récentes, la dénaturation de la margarine au moyen de la fécule pourrait être mise en défaut, on serait arrivé en effet par des lavages à l'eau avec la machine à pétrir et à malaxer de Werner et Pfleiderer à enlever complètement la fécule de margarines dénaturées

Digitized by Google

Les législateurs belges ont compris qu'il ne suffisait pas de prescrire la dénaturation de la margarine, par des agents facilement décelables dans les beurres fraudés; pour enrayer la fraude et assurer la répression, ils ont tenu compte des beurres d'importation étrangère, ayant pu être margarinés avec des margarines non dénaturées et des beurres purs à indices anormaux, que les experts ne peuvent distinguer des beurres margarinés.

C'est ainsi qu'un arrêté royal, en date du 11 octobre 1900, est venu compléter la loi et en assurer l'efficacité en fixant les indices physiques et chimiques que doivent fournir les beurres purs et en déclarant non marchands les beurres à indices anormaux, quoique beurres naturels purs.

On voit que la loi belge facilite singulièrement le rôle des experts, en effet, si l'expert constate la présence d'huile de sésame et de fécule, il déclare le beurre margariné, s'il ne trouve que des indices s'écartant peu des limites fixées pour les beurres purs, il déclare le beurre anormal, c'est-à-dire non marchand; dans ce cas il n'y a pas de poursuites correctionnelles et le beurre doit être retiré de la vente.

D'après la loi belge, un beurre est considéré pur, par les experts, s'il satisfait à au moins deux des conditions ci-dessous et s'il ne contient ni huile de sésame, ni fécule :

Densité à 100° C inférieure à	0,864
Température critique (alcool à 99°,1) à	+ 59° C
Réfractomètre ABBE ZEISS à 40° à	+ 45°
Indice REICHERT inférieur à	$25^{cc.}\ \frac{N}{10}$
Acides fixes supérieurs à	89,5 %
Indice de KÖTTSTORFER inférieur à	221 KOH

On voit que la loi belge n'a pas reculé devant l'arbitraire pour assurer la répression de la fraude dans le commerce des beurres, puisqu'elle déclare non marchands des beurres naturels d'excellente qualité, qu'il est impossible de distinguer par les moyens organoleptiques des beurres dits normaux. Par contre, en fixant les indices auxquels doivent satisfaire les beurres purs, la loi laisse encore une certaine marge à la fraude et à l'importation de beurres margarinés.

Nous avons sous les yeux plus de cent trente analyses de beurres hollandais, effectuées dans le laboratoire officiel de Maëstricht et signées Van RIJN, qui toutes donnent pour l'indice de REICHERT 29 et $30^{cc.}$; or, les beurres mélangés, avec 15 à 16 % de margarine fourniront encore un indice de REICHERT supérieur à $25^{cc.}$, c'est-à-dire l'indice fixé par la loi belge et comme les autres indices ne sont pas affectés, au delà des limites prévues, ces beurres margarinés à 15 % passeront comme beurres purs.

Cette fraude se fait communément et mathématiquement selon des formules; ainsi pour des beurres à $30^{cc.}$ d'acides volatils, on prescrit un mélange à raison de $15^{gr.}$ de margarine pour $110^{gr.}$ de beurre. Avec des beurres français, où l'indice de REICHERT peut atteindre plus de $35^{cc.}$ d'acides volatils, la fraude pourrait être faite à peu près impunément, avec plus de 20 % de margarine, si l'on admettait comme *critérium* des beurres purs, les indices fixés par la loi belge.

Il est évident que si en France on fixait pour l'indice REICHERT 28 ou $30^{cc.}$ comme on l'a proposé, on limiterait la fraude au point de la rendre infructueuse, par contre on exclurait arbitrairement tous les beurres purs à indices moyens et on fermerait l'importation à un grand nombre de beurres étrangers naturels, ce qui équivaudrait à une véritable prohibition, qui aurait certainement sa contre-partie dans l'élévation des droits sur nos vins à l'exportation, que les pays se jugeant lésés n'hésiteraient pas à établir en représailles.

C'est ainsi que pendant un certain temps les beurres de provenance hollandaise ne pouvaient entrer en France que par la gare d'Allouhouin, où était établi un service d'analyses pour les beurres. Sur les réclamations des négociants hollandais, que cette mesure gênait, le gouvernement hollandais est intervenu, et devant la menace qu'il faisait d'élever les droits d'entrée sur les vins français, on a dû céder; depuis, les beurres hollandais passent par tous les postes, sauf par celui d'Allouhouin, dont le laboratoire reste inutilisé.

Comme on le voit, cette question de la répression de la fraude dans le commerce des beurres est très complexe et elle ne paraît devoir être résolue que par une entente internationale entre tous les pays producteurs de beurres, au sujet de la dénaturation de la margarine.

Autant nous trouverions antiscientifique et arbitraire une réglementation qui fixerait des limites étroites aux indices que devraient fournir les beurres purs, car ce serait aboutir à la prohibition des beurres naturels à indices bas ou anormaux; autant nous serions partisans d'une réglementation très stricte en ce qui concerne le lait, *parce que le lait étant surtout un aliment, on est en droit d'exiger qu'il ait réellement des qualités alimentaires et un équivalent nutritif déterminé.*

Digitized by Google

A notre avis, la question du lait, au point de vue de l'hygiène alimentaire et de la répression de la fraude dans le commerce du lait, ne pourra être résolue que si une loi nouvelle édicte que tout lait qui ne présente pas une composition correspondant à l'équivalent nutritif du lait entier moyen, ne pourra être mis en vente comme *lait aliment*, mais seulement comme *lait-boisson* et que la vente des laits même naturels, qui ne présentent pas l'équivalent nutritif de la composition minima des laits naturels est interdite comme lait.

On pourrait, par exemple, adopter comme minima, pour le *lait aliment*, la composition moyenne reconnue par le Comité consultatif d'hygiène de France, savoir :

Extrait	13
Beurre	4
Lactose	5
Caséine, albumine	3,4

Composition qui correspond à l'équivalent nutritif, 340 et, pour le *lait boisson*, comme limite minima, celle établie par le Comité consultatif d'hygiène de France :

Extrait	11,50
Beurre	2,7
Lactose	4,5
Caséine, albumine	3,6
Soit un équivalent nutritif	= 308

et déclarer *non marchands* tous les laits, même naturels, ayant une composition et un équivalent nutritif inférieurs à ceux du lait-boisson.

De semblables dispositions auraient pour résultats l'établissement de prix de vente en rapport avec les qualités des laits ; les producteurs de lait n'auraient plus intérêt à avoir des vaches de race hollandaise à rendements élevés, mais en laits pauvres en extrait et en beurre, ni à déterminer par une alimentation extra-aqueuse une polylactie, qui constitue un véritable mouillage dans la vache, et enfin de permettre d'établir des règles d'expertises réellement efficaces pour poursuivre la répression des fraudes par mouillage à écrémage.

Ayant eu l'occasion, au moment où a été faite dans certains journaux politiques la campagne sur le lait, d'analyser beaucoup d'échantillons de laits provenant de prélèvements effectués par le Laboratoire municipal, nous avons calculé leur équivalent nutritif que nous rapportons ci-dessous avec leur teneur de beurre :

Laits des crémiers de Paris et de la banlieue.

Numéros.	Beurre.		Equivalent nutritif [1].
1	3,56		329
2	3,28		327
3	3,59		312
4	3,37		327
5	3,59		332
6	3,28		327
7	3,56		329
Moyenne	3,46	Moyenne.	326,2

Laits des nourrisseurs de Paris et de la banlieue.

Beurre.	Equivalent nutritif.		Beurre.		Equivalent nutritif.
3,66	322		3,80		348
3,92	331		3,90		336
3,82	319		3,85		347
4,26	333		3,60		315
4,40	348		3,18		318
3,64	326				
3,98	335	Moyenne.	3,84	Moyenne.	330,8

1. L'équivalent nutritif est calculé en multipliant le beurre par 3, les matières azotées par 5 et les hydrates de carbone par 1 la somme = équivalent nutritif.

Digitized by Google

Laits de dépôts ou prélevés en gare.

Beurre.	Equivalent nutritif.	Beurre.	Equivalent nutritif.
3,93	315	4,16	362
3,16	358	3,78	355
3,33	307	3,58	337
3,78	354	3,68	349
3,45	349		

Laits divers [1].

	Beurre.	Equivalent nutritif.
Vaches hollandaises	3,29	285
Vaches hollandaises	3,10	298
Lait pour la ville, jardin d'acclimatation	2,53	279
Lait de ferme grand F	4,42	353
Lait de ferme	3,77	344
Lait Lælia	4,28	346

Dans leur campagne sur le lait certains journaux n'ont pas hésité à faire un grief aux tribunaux et au Parquet de la Seine, en particulier, de ne pas faire une application plus stricte de la loi sur les falsifications et de ne pas exercer de poursuites correctionnelles dans tous les cas où le Laboratoire municipal croit devoir conclure à des poursuites d'après ses analyses de laits.

Les Parquets ne peuvent évidemment ordonner des poursuites dans les affaires de falsification des matières alimentaires et du lait que lorsque la prévention établit le *délit* d'une façon certaine et que les conclusions de l'expert reposent sur des données scientifiques très nettes ; or, en ce qui concerne les analyses de laits, comme l'expert doit tenir compte de la variabilité de composition des laits, et qu'il n'a pas toujours la possibilité d'opérer sur des laits de comparaison authentiques ou de faire le contrôle à l'étable[2], il ne lui est pas toujours possible d'établir d'une façon certaine la preuve de falsification par mouillage et écrémage d'autant plus que des laits naturels peuvent présenter les caractères analytiques de laits mouillés ou écrémés. Ainsi on s'explique que le Parquet recule dans bien des cas à exercer des poursuites qui aboutiraient fatalement à un acquittement, la fraude ne lui paraissant pas établie avec toute la certitude désirable.

Si dans l'évaluation du mouillage et de l'écrémage, l'expert était tenté de se servir des données officielles et de baser ses conclusions d'après les moyennes établies par le Comité consultatif d'hygiène de France et les tables du laboratoire municipal, il pourrait avoir à le regretter, témoin la mésaventure arrivée il y a deux ou trois ans à un très honorable et savant expert chimiste de province.

Ce chimiste reçoit d'un de ses clients, fabricant de margarine, trois échantillons de laits munis simplement d'un numéro d'ordre. Après analyse des dits échantillons le chimiste libelle son bulletin et ses conclusions de la façon suivante : « D'après les données » du Comité consultatif d'hygiène de France et du laboratoire municipal de Paris *on* con- » clut : mouillage 0, écrémage 23 et 18 %.

Au reçu du bulletin d'analyse le fabricant de margarine, sans consulter son chimiste et sans l'avoir avisé de l'usage qu'il comptait faire de son bulletin, dépose au Parquet une plainte contre le fermier, son fournisseur de lait. Ce dernier appelé à l'instruction se défend comme un beau diable, affirme qu'il a livré du lait naturel, entier, tel que le fournissent ses vaches et il demande le contrôle à l'étable, ce qui lui est accordé. L'analyse des laits prélevée sur les vaches à la prairie et à l'étable démontre que ces laits naturels sont à peu près identiques comme composition à ceux analysés par le premier chimiste et qu'ils présentent les caractères de laits écrémés à 18 %.

1. Analysé par le Dr Magnier de la Source.

A Berlin le minimum pour le lait est 3 gr. de beurre, 11,5 extrait et l'équivalent nutritif = 325. D'après les chiffres communiqués par les importantes Sociétés laitières de Bruxelles la moyenne de fournitures de laits s'élevant à 4.000.000 de litres donnerait 3,7 de beurre en hiver et 3,3 à 3,2 en été.

Dans le nord de la France la teneur du beurre varie de 3,8 à 6,2 en hiver et de 3,0 à 3,6 en été. En Espagne et en Suède il n'y a pas encore de réglementation concernant le lait. En Italie on ne peut vendre comme lait que du lait entier non écrémé, il n'est pas prévu de minima, les tribunaux se prononcent d'après le contrôle à l'étable.

2. Dans une affaire récente qui a abouti à une condamnation, le contrôle du lait à l'étable avait été fait 56 jours après le prélèvement du lait chez le commerçant. Quand on sait que la composition du lait des mêmes vaches varie pour chaque mois de l'année on est en droit de se demander quelle peut être la valeur d'un contrôle à l'étable lorsque 56 jours se sont écoulés entre la première et la seconde expertise ?

Digitized by Google

Fort du résultat de la contre-expertise le fermier se retourne contre le fabricant de margarine, l'attaque pour dénonciation calomnieuse et lui réclame des dommages-intérêts, ce dernier met en cause son chimiste en prétendant qu'il a été induit en erreur par ses conclusions. Le jugement qui intervient condamne le fabricant de margarine, et condamne en outre le chimiste à 500 francs d'amende, avec des considérants des plus désobligeants.

Ce n'est que plus tard et fortuitement que l'expert ainsi frappé dans sa bourse et dans son honorabilité professionnelle apprend sa condamnation. Il soumet le cas au Syndicat central des chimistes et essayeurs de France, au directeur du laboratoire municipal de Paris et à diverses notabilités scientifiques, qui sont tous d'accord pour déclarer que l'expert n'avait à se reprocher aucune faute professionnelle, attendu qu'il s'était borné à appliquer des données officielles, d'après lesquelles on conclut à laits écrémés, et que le fabricant de margarine devait être assez au courant des analyses de lait pour savoir que le mot écrémage est pour les chimistes et les tribunaux, au moins de Paris, synonyme de manque de crème, et qu'il ne suffit pas qu'un lait présente la composition d'un lait manquant de beurre pour que le lait puisse être déclaré fraudé, tant qu'il n'y a pas eu confirmation de la fraude par l'analyse de laits de comparaison. Fort de ces consultations le chimiste fit appel du jugement, pour aboutir en fin de cause à un nouveau jugement confirmant l'amende de 500 francs.

Cette condamnation ne laisse pas de surprendre, d'autant plus qu'un bulletin d'analyse portant sur des échantillons non scellés, sans authenticité établie, n'est qu'un bulletin de renseignement sur lequel le fabricant de margarine n'avait pas le droit de baser une plainte en correctionnelle contre son fermier, attendu qu'un bulletin d'analyse *ne peut servir pour nuire à des tiers*, comme le rappelle la mention qui figure au bas des bulletins d'analyse du Laboratoire municipal de Paris.

Il nous a paru intéressant de rappeler cette affaire parce qu'elle montre combien il est souvent difficile à l'expert, lorsqu'il ne dispose pas de laits de comparaison, de baser ses conclusions d'après l'analyse chimique seule, puisque des laits naturels fournis par des troupeaux de vaches au pâturage peuvent donner du lait présentant, d'après les données officielles et celles du laboratoire municipal de Paris, les caractères de laits écrémés à 18 %.

Ces difficultés d'expertise expliquent pourquoi, dans bien des cas, les Parquets hésitent à faire des poursuites correctionnelles, qui aboutiraient à des acquittements forcés, la fraude n'ayant pu être établie d'une façon certaine.

En résumé, les fraudes dans le commerce du lait ne pourront, à notre avis, être réprimées efficacement tant que la Loi sur les falsifications du lait ne sera pas modifiée et qu'une réglementation n'aura pas fixé la composition minima du lait-aliment, du lait-boisson et interdit la vente comme lait de tous les laits, même naturels, n'ayant pas au moins la composition de la valeur nutritive du lait-boisson.

La question du lait a été étudiée à tous les points de vue, avec beaucoup de compétence par M. Bruhat, dans une série d'articles parus dans le *Bulletin des Halles*, et nous sommes heureux de voir que nos conclusions en ce qui concerne les catégories de lait sont d'accord avec celles de notre collègue. Il faut espérer que la « Ligue pour la vie humaine », s'inspirant de l'étude de M. Bruhat, usera de son influence auprès des pouvoirs publics pour obtenir une Loi sur le lait, qui soit réellement efficace à tous les points de vue : hygiène alimentaire, loyauté commerciale, amélioration de la qualité des laits et répression efficace des fraudes.

Paris, Juillet 1902.

BIBLIOGRAPHIE

Les premières Leçons du Jeune droguiste ; Franz Hoffschildt, pharmacien, professeur à l'Ecole Professionnelle de droguerie, in-8°, 238 p. Lib. Julius Springer à Berlin. (1901.)

Cet ouvrage, qui n'a pas d'analogue en France, est un excellent guide pour le futur fabricant de produits chimiques, auquel il donne un résumé des méthodes chimiques de séparation, purification et identification des corps. Il s'adresse surtout aux pharmaciens en gros, plusieurs tableaux réunissent les médicaments chimiques, ou d'origine animale et végétale, en mettant vis-à-vis de leur dénomination commerciale ou scientifique, leur origine, lieu de production, principe actif, etc. C'est un manuel où le pharmacien et le droguiste puiseront les renseignements immédiats dont ils auront besoin. (*Ad. J.*)

Digitized by Google

Traité de Microbiologie; E. Duclaux, membre de l'Institut, Directeur de l'Institut Pasteur, professeur à la Sorbonne et à l'Institut agronomique. Tome IV. *Fermentations variées des diverses substances ternaires*, 1 vol. grand in-8, 784 p. avec figures dans le texte. Lib. Masson et Cie. Prix: 15 francs. Paris (1902.)

Cet ouvrage qui comprend l'étude des fermentations variées des substances ternaires, continue l'œuvre importante que poursuit notre grand maître E. Duclaux, sur l'étude de cette science nouvelle, qu'est la Microbiologie. Après nous avoir donné, dans un volume précédent, la fermentation alcoolique, l'auteur passe en revue les transformations que subissent les matières ternaires sous l'influence des ferments autres que la levure de bière; devant le grand nombre des méthodes de dosage décrites jusqu'à ce jour, E. Duclaux fait une sélection qui sera utile au lecteur, et nous présente les meilleurs procédés à employer en les détaillant et discutant complètement. Parmi les nombreuses questions étudiées dans ce livre, nous dirons qu'il traite des fermentations des sucres, des amidons, des celluloses et des corps gras; il étudie les principes des diverses industries afférentes à ces matières, telles que la fermentation du lait, du pain, des vins, les maladies et le vieillissement des vins, les fermentations et les maladies des autres boissons fermentées, étude de la crème et du beurre, etc. Comme on le voit, par ce trop rapide exposé, l'ouvrage ne s'adresse pas seulement aux étudiants, mais aussi aux praticiens qui s'occupent des différents sujets précités. Cette importante étude précède celle des fermentations des matières albuminoïdes. (*Ad. J.*)

L'année Industrielle, découvertes scientifiques et inventions nouvelles en 1901; Max de Nansouty, in-8 275 p. Lib. Félix Juven. Paris. (1902.)

Cet ouvrage continue les publications du même auteur pour les années précédentes, et présente sous une forme scientifique, la vulgarisation des principales découvertes ou inventions de l'année. (*Ad. J.*)

Lehrbuch der Technischen Gasanalyse; Dr Clemens Winkler, Professeur de Chimie à la Bergakademie de Freiberg. 1 vol. in-8° de 224 pages, avec 86 figures dans le texte. Lib. Arthur Félix. Prix mks 10,70. Leipzig. (1901.)

Cette troisième édition du même ouvrage a été remaniée à fond et mise au courant des derniers travaux publiés.

Après quelques généralités, la prise de l'échantillon de gaz à essayer, soit avec aspirations, soit avec les trompes, puis la mesure des gaz, leur correction, avec les burettes à gaz, c'est le cas de la détermination directe volumétrique, ou par absorption et titrage, enfin par pesée.

La partie la plus importante de l'ouvrage est réservée aux appareils et méthodes de la détermination analytique des divers gaz, avec l'étude des différents gaz particuliers. Par exemple, détermination de l'acide carbonique dans l'air pour différents cas, étude particulière des burettes à gaz de Cl. Winkler, Honigmann, Bunte, Orsat; les appareils de Hesse, de Reich, etc., pour le dosage titrimétrique. Il va de soi que tous les gaz existant comme impuretés dans l'air, gaz d'éclairage, acétylène, ont leurs méthodes entièrement développées. Enfin les méthodes par combustion, explosion, etc., ont aussi leur place.

Comme dans tout ouvrage voulant en même temps avoir un but pratique, celui-ci présente au technicien un ensemble des tables numériques qui lui sont nécessaires pour effectuer un calcul avec les gaz, tels que les Tableaux des Poids atomiques des éléments, du poids du litre des gaz, leur solubilité dans l'eau, etc., table de réduction des volumes gazeux à leur état normal (température et pression).

En un mot, l'auteur n'a pas seulement voulu faire un ouvrage théorique, et une simple compilation des travaux effectués, mais il l'a rendu utilisable directement par le chimiste ou l'ingénieur, et leur a facilité dans de larges limites la manipulation longue et délicate qu'entraîne toujours l'analyse des gaz. (*Ad. J.*)

Die Elektrolyse des Wassers; V. Engelhardt, Ingénieur en chef et Chimiste de l'A. G. Siemens et Halske. Vienne, 1 vol. in-8° de 117 pages, avec 90 figures et 15 tableaux dans le texte. Lib. Wilhelm Knapp. Prix: 5 mks. Halle a. Saale. (1902.)

Depuis quelque temps, l'électrolyse de l'eau pour différents emplois a fait de grands progrès. La préparation des gaz oxygène et hydrogène par ce moyen est actuellement bien industrielle. Une mise au point de la question est le but que s'est proposé V. Engelhardt dans l'ouvrage que nous présentons. Cet ouvrage est le premier fascicule paru d'une série de monographies exclusivement électrochimiques. A la fois théorique et pratique, le lecteur trouvera le résumé de tous les travaux effectués sur ce sujet. Après un coup d'œil rapide sur l'historique de la question, l'auteur donne les constantes utilisables dans les recherches sur l'électrolyse de l'eau, aussi bien au point de vue chimique qu'au point de vue électrique, pour l'oxygène, l'hydrogène et le gaz tonnant. Puis vient l'étude des appareils employés, appareils d'Arsonval, Latchinoff, Ducretet, Renard, Delmart, Bell,

Digitized by Google

SCHMIDT, avec cloisons poreuses, ceux sans diaphragmes de RITTER, HOFFMANN, VERNEY, etc., les appareils GARUTI, SIEMENS frères, SCHUCKERT. Toutes ces descriptions envisagent la séparation des deux gaz. Les appareils à gaz tonnant ne sont pas oubliés, les voltamètres KOHLRAUSCH, de LA RIVE, MINET, etc.

D'autres méthodes utilisent simplement l'oxygène dégagé et se débarrassent de l'hydrogène, soit en employant un dépolarisant à la cathode, tel que l'oxyde de cuivre, soit en employant un liquide qui dépose un métal au lieu d'hydrogène. Un tableau établit l'ordre chronologique des recherches et appareils.

Les applications des gaz d'électrolyse sont également notées, avec quelques renseignements sur les prix de revient. L'étude comparée des différents procédés de préparation de ces gaz est faite, préparations électro-chimiques, physiques et chimiques.

Afin de compléter l'ouvrage pour les praticiens, l'auteur a donné différents tableaux numériques qui simplifient les calculs à effectuer.

Ce court exposé montre que le livre est complet et que le lecteur sera entièrement au courant de la question s'il a lu l'ouvrage présenté. (*Ad. J.*)

Chaux et Ciments : E. LEDUC, chef de la section des matériaux de construction au conservatoire des Arts et Métiers, ancien chef du laboratoire d'essais de ciments du Génie, de Boulogne-sur-Mer. 1 vol. in-16 de 484 pages avec 119 fig., cartonné : 5 fr. Lib. J.-B. Baillière et fils, Paris. (1902.)

Le livre que publie M. LEDUC, est le résultat d'expériences poursuivies pendant cinq années au laboratoire d'essais du Génie militaire de Boulogne-sur-Mer. Il se divise en huit chapitres :

Le premier présente l'*historique* de l'emploi du ciment.

Dans un second chapitre, M. LEDUC expose le *développement actuel de l'industrie des chaux et ciments dans les différents pays*.

Le chapitre III traite de la *fabrication des chaux et des ciments de grappiers*.

Le chapitre IV est consacré *à la fabrication des ciments naturels, des ciments de laitiers et des pouzzolanes*.

Le chapitre V traite de la *fabrication du portland artificiel* : dosage des matières premières, préparation de la pâte par voie humide et par voie sèche, différents procédés de cuisson, et, en particulier, cuisson au moyen de fours rotatifs, du concassage, du broyage et du blutage.

Le chapitre VI donne le *fonctionnement régulier d'une fabrication contrôlée par les moyens scientifiques* dont l'industrie dispose aujourd'hui.

Les *essais et les propriétés générales des chaux et ciments* font le sujet du chapitre VII. L'influence de la finesse, la recherche des matières étrangères, la confection des mortiers secs et plastiques, les essais de poinçonnage, d'adhérence au fer, d'expansion, de l'action de l'eau de mer, de l'influence des matières pouzzolaniques, de l'action d'une élévation de température forment un ensemble de recherches personnelles dont on trouvera les résultats dans de nombreux tableaux.

Les *applications industrielles des chaux et ciments* dans les dallages, les enduits, le béton et le ciment armé sont l'objet du chapitre VIII. — *x*.

Tableaux synoptiques pour l'analyse des conserves alimentaires; Ch. MANGET, pharmacien-major de 1re classe. 1 vol. in-16 carré de 88 pages avec 13 figures, cartonné. Lib. J.-B. Baillière et fils Paris. (1902).

Voici les principaux chapitres étudiés dans ce petit volume :

I. Analyse des conserves alimentaires. — 1. Division des conserves. — 2. Analyse des éléments d'une conserve. — 3. Examen de la viande. — 4. Examen du bouillon. — 5. Dosage des matières grasses. — 6. Dosage des matières minérales. — 7. Dosage de la cellulose. — 8. Conserves de viande de l'armée.

II. Conserves diverses. — 1 Saindoux. — 2. Lait concentré. — 3. Biscuiterie et pâtes alimentaires. — 4. Fromage.

III. Détermination de la valeur alimentaire.

IV. Altérations des conserves. — 1. Causes et signes d'altérations. — 2. Ptomaïnes. — 3. Recherche bactériologique.

V. Recherche des antiseptiques.

VI. Examen des récipients. — *x*.

The Chemical and Physical Examination of Portland Cement (Examen chimique et physique du ciment Portland); RICHARD K. MEADE, professeur de Chimie au collège LAFAYETTE. 1 vol. de 183 p., Chemical Publishing Company, Easton, Pa. (1901.)

A College Text-book of Chemistry (Manuel scolaire de Chimie); Ira REMSEN. Macmillan & C°, Saint-Martin's street, London, W. C. (1902.)

Arsenic; Prof. J.-A. VANKLYN. 2e édit., entièrement revisée. 1 vol. in-8°, 3 fr. 25. Lib. Kegan Paul, Trench, Trübner & C°, Ltd, Charing Cross Road, W. C., London. (1902)

The Gas'engineers' laboratory Handbook (Manuel pour le laboratoire de l'ingénieur du gaz); John HORNBY. 2e édit. 1 vol. in-8°,

Digitized by Google

7 fr. 50 net. F. & F. N. Spon, Ltd, 125, Strand, W. C. London. (1902.)

List of Works on Certain Chemical Industries in the Library of the Patent Office (Liste des ouvrages sur certaines industries chimiques de la bibliothèque du service des Brevets), 1 vol., 100 p. Darling & Son, Ltd., at The Patent Office, London.

Cet ouvrage est divisé en cinq parties: *a*) Industries de la distillation sèche, comprenant l'éclairage par les hydrocarbures;— *b*) Industries des huiles et corps gras : savon, parfumerie, lubrifiants, bougies, couleurs, vernis; — *c*) Industries des gommes et résines comprenant le caoutchouc et la fabrication des tissus imperméables; — *d*) Fabrication du papier; — *e*) Fabrication du cuir. Cette liste comprend 1003 volumes. (*E. Bazin.*)

The Electric Arc (L'arc électrique); Hertha Ayrton. The Electrician Printing and Publishing Co, Ltd. London. (1902.)

Lighting by Acetylene; a Treatise for the Practical Lighting Engineer (L'éclairage par l'acétylène; Traité à l'usage des ingénieurs); Frederick Dye. F. & F. N. Spon, Ltd, 125, Strand, W. C., London. (1902.)

Water and its purification (L'eau et sa purification); S. Rideal. 2e édit. 1 vol. in-8°, 11 fr. 25. Crosby Lockwood & Son, 7, Stationers' Hall Court, E. C. London. (1902.)

Engineering Chemistry (Chimie de l'Ingénieur); H.-J. Phillips. 1 vol. in-8°, 13 fr. 25. Crosby Lockwood & Son, London. (1902.)

The art of Soap-making (L'Art du Fabricant de savons); A. Watt. 1 vol. in-8°, 9 fr. 50. Crosby Lockwood & Son, London. (1902.)

Practical Paper-making (Fabrication pratique du papier); G. Clapperton. 6 fr. 25. Crosby Lockwood & Son, London. (1902.)

A Text-book of Inorganic Chemistry (Manuel de Chimie inorganique); A.-F. Holleman et Herman G. Cooper. Vol. in-8, 458 p. New-York: John Wiley and Sons. London : Chapman and Hall, Ltd. (1902.)

Handbook of Technical Gas Analysis (Guide pour les Analyses techniques des gaz); Clemens Winkler et Georges Lunge. Vol. in-8°, 190 p. London : Gurney and Jackson. (1902.)

A Bibliography of the Analytical Chemistry of Manganese (1785-1901) (Bibliographie de la Chimie analytique du manganèse); Henri P. Talbot et John W. Brown. Vol. in-8° 134 p. Smithsonian Miscellaneous Collections, 1313. City of Washington. (1902.)

Index to the Literature of the Spectroscope (1887-1900) (Répertoire pour la Littérature du Spectroscope); Alfred Tuckerman. Vol. in-8°, 373 p. Smithsonian Miscellaneous Collections, 1312. City of Washington. (1902.)

Indicators and Test-papers; their Source, Preparation, Application and Tests for Sensitiveness (Indicateurs et Papiers réactifs; leurs source, préparation, usage et essais de sensibilité); Alfred J. Cohn. Vol. de 267 p. New-York: John Wiley and Sons. London : Chapman and Hall, Ltd. (1902.)

Atoms and Energies (Atomes et Energies); D.-A. Murray. London: Gay and Bird. (1902.)

Water Supply (La question de l'eau); William P. Mason. 3e édit., entièrement revisée. Vol. in-8°, 448 p. New-York: John Wiley and Sons; London : Chapman and Hall, Ltd. (1902).

The Principles of Inorganic Chemistry (Principes de Chimie inorganique); Wilhelm Ostwald, traduction de Alexander Findlay. 1 vol. de 785 p., avec 122 fig. dans le texte. London : Macmillan and Co, Ltd. New-York : The Macmillan Company. (1902.)

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF.

Digitized by Google

RELATION D'UN VOYAGE D'ÉTUDES[1]

FAIT

AVEC SES ÉLÈVES PENDANT L'ANNÉE SCOLAIRE 1901-1902

PAR P. GENVRESSE

Professeur de Chimie industrielle et agricole à l'Université de Besançon.

J'ai traité cette année surtout les analyses agricoles, la métallurgie et les matières colorantes. Nous avons en conséquence visité successivement les usines métallurgiques de Fraisans et du Creusot, l'usine à gaz de Besançon, les usines de blanchiment et d'impression de M. SCHLUMBERGER, à la Mer Rouge, et de construction mécanique, ci-devant DUCOMMUN à Mulhouse, celle de la Société Bâloise de produits chimiques, celle de produits chimiques, ci-devant SANDOZ, et la teinturerie sur soie de MM. CLAVEL et LINDENMEYER à Bâle, et enfin l'usine de blanchiment et d'impression sur étoffes de Lœrrach.

Usine de Fraisans. — L'usine de Fraisans, qui se trouve dans le Jura, appartient aux forges de Franche-Comté ; on y fait le fer puddlé, l'acier Martin, on y lamine le fer, on le transforme en fils dont on fait des pointes et des clous : l'usine possède en outre un atelier de construction très apprécié. Autrefois on y faisait de la fonte. Il y a une trentaine d'années se trouvait dans cet établissement un chimiste industriel remarquable, MINARY, dont j'ai le petit-fils comme élève, et c'est lui qui a installé à Fraisans le premier haut fourneau moderne du monde entier. Les actionnaires ont dû l'éteindre, il y a une vingtaine d'années : la découverte en Lorraine de minerais de fer très riches et très exploitables ayant fait baisser le prix de la fonte dans de très fortes proportions, de sorte que sa fabrication n'était plus rémunératrice à Fraisans; les minerais qu'on y pouvait employer étant relativement trop pauvres.

Nous y avons vu préparer le fer. La fonte est, comme on le sait, formée d'environ 95 °/₀ de fer; le reste est du carbone, du silicium, etc.

Pour avoir le fer pur on a besoin d'en enlever ces derniers corps; pour cela on chauffe la fonte avec de l'oxyde de fer qui brûle par son oxygène le carbone et le transforme en oxyde de carbone ou en anhydride carbonique; le silicium donne de la silice; des ouvriers remuent constamment la matière ; lorsque la masse fluide se solidifie, c'est que la fonte s'est transformée en fer, celui-ci étant moins fusible que la fonte.

On l'enlève alors, on porte les *loupes* sous le marteau pilon ; les scories sont exprimées et la masse informe du début devient un parallélipipède. Elle va de là au laminoir où elle se transforme en barres d'une épaisseur de 2 centimètres environ ; le fer ainsi obtenu n'a pas encore toutes les propriétés désirables, les scories n'ont pas été complètement expulsées, on coupe les barres sous une longueur d'environ 50 centimètres, on les met en paquets et on les chauffe à haute température, à environ un millier de degrés, et ensuite on les repasse au laminoir ; les dernières traces de scories sont enlevées et on a ainsi du fer marchand de bonne qualité. Les étudiants ont pu voir attentivement toutes les phases de cette opération. De là, nous sommes allés au Martin. Le four Martin fait l'acier : l'acier contient un peu de carbone, mais moins que la fonte, environ de 0,5 à 1,5 °/₀. On met dans ce four de la fonte et du fer en proportions telles que par la fusion du mélange on ait un acier d'une teneur en carbone voulue. On opère sur plusieurs tonnes de matériaux à la fois. Sur cette masse, arrive d'un côté du gaz produit par l'usine elle-même et qui n'a pas besoin d'être purifié tout d'abord, et de l'air. Le gaz et l'air débouchent séparément et le mélange ne se fait que dans le four lui-même ; de cette façon des explosions ne sont pas à craindre.

Les produits de la combustion vont ensuite chauffer des conduites en terre réfractaire avant d'être expulsés au dehors ; lorsqu'elles seront à la température voulue, on dirigera les gaz sortant du four dans d'autres récupérateurs de chaleur et dans ces conduites ainsi chauffées, passeront d'une part l'air, d'autre part le gaz qui tous deux arriveront dans le four et donneront en brûlant plus de chaleur que s'ils y arrivaient froids. Les fontes qu'on emploie à Fraisans sont phosphoreuses ; on doit donc y ajouter de la chaux ; le phosphore en brûlant se transforme en anhydride phosphorique qui se combine à la chaux pour donner du phosphate de chaux. Ce dernier ne sera pas perdu, il donnera les scories de déphosphoration si utiles à l'agriculture.

Lorsque l'opération est terminée on débouche le trou de coulée, on met de côté les scories qui coulent d'abord, et ensuite on fait arriver l'acier encore liquide dans un

1. Voyez *R. G. C.*, 1901, 4, 367.

Digitized by Google

immense récipient cylindrique au fond duquel on a d'abord mis de l'aluminium pour empêcher les soufflures, environ 500gr. pour une tonne d'acier. De là, l'acier toujours liquide est distribué dans des moules où il se solidifie : la distribution est facile. En effet le premier récipient est percé à sa base inférieure d'un trou, fermé par l'extrémité d'une tige portant un tampon d'argile et que l'on peut manœuvrer avec un levier; nous étions tout autour du four, et nous avons suivi avec la plus grande facilité tous les détails de l'opération.

Nous sommes allés de là à l'atelier de constructions et ensuite aux filières; pour étirer le fer en fils on le fait passer successivement à travers des trous percés dans une plaque d'acier appelée filière et de plus en plus petits; puis nous avons vu faire des pointes et des clous.

Nous sommes partis, pour notre visite, à 11 heures et nous sommes revenus à 6 heures à Besançon. La dépense n'a été que de 1 franc par personne; je dirai d'une manière générale que le chemin de fer nous accorde toujours demi-tarif. Tous mes élèves de 1re et 2e année nous accompagnaient; ceux de 3e année avaient vu cette usine il y a 2 ans.

Nous accompagnaient aussi les élèves du P. C. N. ainsi que M. Perreaud, professeur de physique à la Faculté et M. Sécretant, préparateur de chimie.

Visite au Creusot. — Pour que mes élèves pussent se rendre compte de la métallurgie complète du fer ils devaient visiter des hauts fourneaux, des Bessemer et des laboratoires métallurgiques. Afin de remplir cette partie de mon programme je me suis adressé à M. Schneider, propriétaire des usines métallurgiques du Creusot, qui nous a donné un guide spécial pour nous faire voir tout ce que nous désirions visiter.

Nous avons d'abord parcouru le laboratoire qui vient d'être reconstruit. Nous avons pu voir à loisir comment se font les analyses métallurgiques et même la marche des méthodes employées : méthodes par pesées, méthodes volumétriques et méthodes colorimétriques. Ces dernières, quoique n'ayant pas la rigueur des méthodes véritablement scientifiques, ont cependant une importance capitale : en effet, on peut avoir besoin de savoir la teneur en carbone d'une coulée d'acier et on ne peut donner au chimiste qu'une demi-heure à peine pour faire son analyse; une méthode par pesée ou volumétrique ne saurait donc être assez rapide.

Au Creusot, on dose le graphite de la fonte en attaquant deux grammes de cette dernière par l'acide azotique. Tout se dissout excepté le graphite que l'on pèse.

Le carbone total pourra l'être par une combustion, par exemple. Le dosage du carbone combiné, soit dans l'acier, soit dans la fonte, se fait en chauffant au bain-marie 0gr.,500 de l'acier à essayer ou 0gr.,100 de fonte avec 25gr. d'acide azotique de densité 1,20; le carbone combiné se transforme probablement en acide nitrographitoïque soluble dans l'acide nitrique, auquel il communique une coloration brune proportionnelle à son poids; on compare la couleur avec celle obtenue à l'aide d'un acier de composition connue.

On dose le silicium contenu dans la fonte en attaquant 4gr. de celle-ci par 10cc. d'acide azotique à 36° B., 20cc. d'acide sulfurique à 60° B. et 40cc. d'eau. Le silicium se transforme en silice. Le phosphore de la fonte ou de l'acier s'obtient en traitant le métal par l'acide nitrique de densité 1,2; le phosphore se transforme en acide phosphorique que l'on dosera à l'état de phosphomolybdate.

On dose le soufre en plaçant la matière dans un tube de porcelaine porté à la température de 900 à 1000°, et en y faisant passer un courant gazeux formé de trois parties d'hydrogène et une d'anhydride carbonique.

L'hydrogène sulfuré formé est reçu dans des boules contenant une solution titrée de nitrate d'argent.

Enfin, pour le manganèse, on attaque la fonte ou l'acier par l'acide chlorhydrique; il se forme du chlorure de manganèse que l'on transforme en métaphosphate manganique par le métaphosphate de sodium et le bioxyde de plomb. Le métaphosphate manganique donne à la liqueur une coloration rose proportionnelle à son poids et que l'on compare à des couleurs types contenant un poids connu de métaphosphate manganique.

De là, nous sommes allés visiter les hauts fourneaux qui sont au nombre de quatre, nous avons pu les examiner à loisir ainsi que leurs récupérateurs de chaleur. Leur but est de fabriquer de la fonte que l'on obtient en traitant le minerai de fer, qui, au Creusot, est toujours un oxyde de fer, par du coke métallurgique et de la castine ou carbonate de chaux. De l'air échauffé par les récupérateurs de chaleur est injecté au bas du haut fourneau; l'oxygène se transforme en anhydride carbonique qui, passant sur du charbon au rouge, donne de l'oxyde de carbone, et c'est ce dernier qui réduira le minerai en lui prenant son oxygène. Le fer réduit se combine à du charbon non attaqué pour donner la fonte; quant à la castine introduite elle a pour but de constituer avec les impuretés du minerai et les cendres, un laitier fusible plus léger que la fonte et que l'on écoule à des intervalles donnés; ce laitier n'a aucune valeur.

Digitized by Google

On peut supprimer la castine quand on a à sa disposition différents minerais silicieux et calcaires qu'on mélange en proportions voulues.

Tout l'oxyde de carbone du haut fourneau n'est pas utilisé par la réduction du minerai ; autrefois, on le perdait, actuellement, on dirige une partie des gaz du haut fourneau dans les récupérateurs de chaleur, une autre va brûler sous une chaudière de machine à vapeur.

Les récupérateurs de chaleur sont de différentes formes ; le plus usité actuellement est le Cowper qui n'est autre chose qu'un grand cylindre divisé en deux parties par une cloison verticale ; l'une contient des briques arrangées de manière à laisser libre le passage du gaz. Les gaz du haut fourneau mélangés à l'air s'enflamment à leur entrée dans l'appareil et vont échauffer les briques. Lorsqu'elles sont à la température voulue, on dirige les gaz dans un autre appareil semblable, et alors on fait traverser l'appareil chaud en sens inverse par de l'air qui s'échauffera à son tour et ira ensuite de là au haut fourneau.

J'aurais bien voulu faire monter mes élèves au sommet du haut fourneau, mais notre guide s'y est opposé à cause des dangers que cette ascension présentait.

Les hauts fourneaux du Creusot sont déjà anciens ; le Creusot vient d'en construire un autre à Cette, avec tous les perfectionnements les plus modernes.

Des hauts fourneaux, nous nous sommes dirigés vers le Bessemer.

L'usine possède deux Bessemer basiques ou Thomas ; un seul était en activité.

Avec ce grand appareil qui a grossièrement la forme d'une cornue, on traite à la fois plusieurs tonnes de fonte afin d'en faire de l'acier. La fonte y est amenée toute fondue du haut fourneau ; on y fait passer un violent courant d'air qui oxyde le carbone et le silicium ; comme la fonte employée au Creusot contient du phosphore, on y ajoute de la chaux. C'est ce qui a fait donner à cet appareil le nom de Bessemer basique.

Le phosphore en s'oxydant se transforme en anhydride phosphorique qui se combinera à la chaux pour donner du phosphate de chaux.

On suit la marche de l'opération au spectroscope ; le spectre de la flamme qui sort de l'appareil permettra à l'employé de savoir où il en est ; pour plus de sûreté, on prend de temps en temps une *éprouvette* du métal en fusion à l'aide d'une tige de fer ; on la refroidit, on l'aplatit et on la brise. L'aspect de la cassure est caractéristique.

Comme l'affinage peut avoir été poussé trop loin, et en pratique il en est toujours ainsi, on introduit dans le métal en fusion du ferromanganèse, qui, comme son nom l'indique, est un alliage de fer et de manganèse ; le manganèse réduira l'oxyde de fer qui pourra s'être formé, et le réactif, par son carbone, donnera un acier d'un type voulu.

Les élèves ont pu suivre, du commencement à la fin, toute l'opération, elle dure à peu près une demi-heure ; le reste se continue comme dans le Martin.

Les étudiants ont toujours suivi avec le plus grand intérêt le fonctionnement du Bessemer ; c'est même ce qui les frappe le plus.

Notre guide nous a montré également comment on travaille les plaques de blindage pour les navires de guerre, comment on les cintre, en les soumettant à chaud, à l'action d'une presse hydraulique. Nous avons vu aussi les laminoirs, les ateliers de construction, etc. Le Creusot a, entre autres, beaucoup de commandes de locomotives pour la France et l'étranger, et il en aurait encore davantage s'il avait suffisamment de place.

Notre voyage au Creusot a duré deux jours, il est revenu à 16 francs 50 environ ; nous étions 28, mes élèves des deux premières années, deux du P. C. N., et 6 élèves du lycée.

Usine à gaz de Besançon. — L'usine à gaz de Besançon ressemble à toutes celles des villes de moyenne importance. Elle n'a pas encore de Kirkham, ni de Pelouze et Audoin, qu'elle va adopter incessamment ; mais excepté cela, elle ne laisse rien à désirer. Nous avons suivi la fabrication du gaz depuis l'enfournement de la houille avec les *cuillères* jusqu'à l'entrée dans le gazomètre. Nous avons été conduits par le contre-maître de l'usine qui nous a expliqué très clairement tout ce qui se passait, et a même fait devant nous quelques expériences.

Voyage à Mulhouse. — A Mulhouse, nous avons visité l'usine d'apprêt et d'impression sur coton de M. Schlumberger et l'usine de constructions mécaniques, ci-devant Ducommun.

L'usine de M. Schlumberger est située à environ 3 kilomètres de Mulhouse, à la mer Rouge ; elle a une très grande importance, M. Frey en est l'un des directeurs ; c'est lui qui nous a conduits.

M. Frey, après nous avoir fait traverser les magasins où se trouvent les étoffes destinées à être traitées, nous a conduits aux appareils de grillage ; les étoffes de coton sont grillées au gaz d'un côté pour perdre leur duvet ; elles passent pour cela sur le gaz et sont ensuite immédiatement mouillées ; sinon quelques points ne s'éteignant pas de suite pourraient endommager l'étoffe. Souvent aussi on fait passer le coton sur un cylindre chauffé intérieurement au rouge ; de là les étoffes vont au blanchiment. On les fait d'abord

Digitized by Google

passer dans un lait de chaux et ensuite on les traite par l'acide chlorhydrique et on les lave à l'eau ; on les soumet après à l'action d'une solution étendue de soude caustique pendant une journée dans un grand cylindre chauffé à la vapeur ; elles sont ensuite lavées, passées au chlorure de chaux, lavées de nouveau à l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, lavées encore à l'eau et séchées.

En même temps nous avons vu merceriser. Le mercerisage consiste à faire passer le coton dans une solution de soude à 33° B. la cellulose du coton est alors modifiée dans sa nature chimique et prend le brillant de la soie.

Les étoffes séchées sont ensuite passées à la râpe afin d'enlever les duvets qui ont échappé au grillage. Cela se fait au moyen de lames hélicoïdales. On bat ensuite mécaniquement pour enlever les déchets, résultats de l'opération.

M. Frey nous a ensuite conduits à des appareils qui donnent au coton l'aspect du molleton ; pour cela des pointes recourbées grattent l'étoffe, font saillir de place en place des espèces de duvets, de telle sorte qu'à la vue on croirait se trouver en présence de la laine.

Le coton grillé, lavé, râpé, est alors prêt pour l'impression. L'étoffe passe sur des cylindres en cuivre gravés en creux. Le cylindre s'imprègne d'abord de la matière colorante appropriée, mélangée à ses mordants et épaissie avec de la dextrine, de la gomme, etc., un racloir enlève tout ce qui n'est pas dans les gravures ; le cylindre va ensuite en tournant s'appuyer sur l'étoffe, et l'impression se fait. Un même cylindre pourra donner deux tons avec la même couleur, pourvu que dans certains endroits on ait gravé plus profondément que dans d'autres ; il faut autant de cylindres montés sur le même appareil qu'on doit imprimer de couleurs différentes ; il y a des machines à 12 cylindres. L'usine Schlumberger possède une grande quantité de ces machines à imprimer. De là, les étoffes vont au vaporisage, sans quoi les couleurs ne seraient pas fixées sur la fibre.

Supposons que l'on ait pris comme mordant de l'acétate de chrome ; la vapeur d'eau mettra l'acide acétique en liberté, le sesquioxyde de chrome se combinera à la couleur que nous pouvons supposer être de l'alizarine, etc.

Tout n'est pas encore fini ; l'étoffe, pour être marchande, a besoin de subir l'apprêt, qui n'est autre chose qu'une espèce d'empesage ; l'étoffe passant dans la matière (par exemple dans de l'empois étendu) est prise sur ses deux bords extrêmes par des pinces qui sont situées sur des tringles qui ne restent pas parallèles, mais qui vont en s'élargissant un peu de manière à ce que l'étoffe se tende de plus en plus ; elle est en même temps séchée.

Nous avons vu également teindre en noir d'aniline ; on imbibe la fibre d'une solution de chlorhydrate d'aniline additionnée de chlorate de sodium et d'un sel de fer ou de cuivre. Sous l'influence de la chaleur, la fibre devient vert sombre ; on passe ensuite au bichromate et le noir apparaît.

Nous sommes allés le soir à deux heures chez M. Heillmann-Ducommun.

Usines de constructions mécaniques, ci-devant Ducommun. — Chez M. Heillmann-Ducommun on fait surtout des machines et des outils nécessaires à l'industrie. Nous y avons aussi trouvé un cubilot en activité, appareil que nous n'avons vu fonctionner, ni à Fraisans, ni au Creusot.

Le cubilot ressemble un peu à un haut fourneau, on y met de la fonte, du coke et un peu de calcaire ; pour rendre la fonte fluide on y ajoute aussi un peu de ferro-silicium, le silicium précipitera le carbone combiné de la fonte, de façon qu'on aura toujours de la fonte moulable ; nous avons vu charger le cubilot, nous avons vu aussi la coulée et porter 600 kg. de fonte liquide dans un moule préparé à l'avance.

De là, nous sommes allés visiter l'*école de Chimie* de Mulhouse. M. Noelting, le distingué et savant directeur, m'avait écrit qu'il viendrait nous attendre à la gare à notre arrivée ; un incident imprévu le força de se faire remplacer par un de ses professeurs, M. Wild ; il nous rejoignit du reste dans la soirée.

M. Noelting nous a conduits à travers les laboratoires très bien installés de son Ecole.

Les élèves étaient à leur place et en plein travail sous la surveillance de leurs assistants. M. Noelting nous a également conduits dans son atelier de teinture et d'impression ; il a trois petites machines à imprimer et aussi un petit appareil à vaporiser.

Le soir, les élèves de l'Ecole, accompagnés de leur directeur, de leurs professeurs et de leurs assistants, nous ont donné une fête charmante, nous ont offert de la bière excellente à profusion, un charmant souper, fait un peu de musique, chanté quelques chansonnettes et dit quelques monologues. Nous nous sommes retirés à minuit et demi, et je voyais dans les yeux de mes élèves que quelques-uns auraient bien voulu rester encore ; le lendemain matin, nous sommes partis pour Bâle.

Voyage à Bâle. — A Bâle nous avons visité les usines de la Société Bâloise de produits chimiques ci-devant Sandoz et l'usine de teinturerie sur soie de MM. Clavel et Lindenmeyer.

Digitized by Google

Société bâloise de produits chimiques. — La Société bâloise de produits chimiques s'occupe surtout de matières colorantes.

M. Meier, le directeur, nous a d'abord conduits au laboratoire où l'on fait l'analyse des produits fabriqués; quand on fait l'analyse d'une matière colorante, pour voir si l'on se trouve bien en présence de la qualité voulue, on teint avec la matière et l'on fait simultanément la même opération avec l'échantillon type, en se plaçant exactement dans les mêmes conditions de dilution, de durée, etc... Il n'y a pas actuellement d'autres méthodes.

De là, il nous a conduits dans les différentes parties de sa grande usine; nous ne pouvons citer tout au long tout ce qu'il nous a montré. M. Meier nous a d'abord expliqué la fabrication de l'auramine.

Pour cela il prépare d'abord l'oxychlorure de carbone, ou gaz phosgène, qu'on obtient en faisant passer le chlore et l'oxyde de carbone sur du noir animal.

Il achète le chlore, et l'oxyde de carbone est produit en faisant passer un courant d'anhydride carbonique sur du charbon au rouge: l'oxychlorure de carbone formé est ensuite comprimé dans des récipients spéciaux, ou bien on l'utilise immédiatement pour préparer l'auramine. On traite par ce gaz la diméthylaniline dont nous verrons la préparation tout à l'heure. Il se forme la tétraméthyldiamido-benzophénone qu'on n'aura plus qu'à chauffer avec du chlorhydrate d'ammoniaque et du soufre pour avoir l'auramine G.

Nous parlions tout à l'heure de la diméthylaniline; nous l'avons vue préparer en chauffant dans des autoclaves de l'alcool méthylique, de l'aniline et de l'acide sulfurique.

La diméthylaniline est une des matières premières les plus employées dans l'industrie des matières colorantes.

L'usine fait également beaucoup de colorants azoïques; l'opération est très simple et à peu près la même pour tous les colorants de cette classe. On diazote l'amine en la traitant dans les environs de 0° par le nitrite de sodium et l'acide chlorhydrique, ensuite on la copule avec un phénol en solution alcaline ou une amine, toujours à basse température. Si l'on est parti d'une diamine, comme la benzidine par exemple, on peut obtenir des azoïques mixtes. On a un tétrazo qu'on copule d'abord avec une molécule d'un phénol, ensuite avec une molécule d'un autre corps différent, phénolique ou aminé; ici la seconde combinaison se fera plus lentement.

Nous avons vu ensuite la fabrication d'autres matières colorantes, entre autres celle du vert Malachite, du bleu Victoria, etc.

L'usine fabrique aussi la saccharine qui est, comme on le sait, un produit organique sulfuré d'un pouvoir sucrant intense, et que l'économie animale ne digère pas. Pour l'obtenir on traite la chlorhydrine sulfurique par le toluène, on obtient deux isomères, l'orthosulfodérivé qui seul ici a de l'importance et le para qui n'a aucune valeur; on oxyde, on traite par l'ammoniaque et on condense. On la vend souvent à l'état de sel de sodium.

Je dirai enfin que la maison fabrique aussi de la vanilline par oxydation de l'isoeugénol et de l'héliotropine par oxydation de l'isosafrol. Enfin j'ajouterai que nous avons vu là des machines à vapeur modèles; le charbon tombe en forme de pluie et automatiquement dans le foyer; en outre, les gaz de la combustion vont échauffer l'eau qui servira plus tard.

Société de produits chimiques, ci-devant Sandoz. — La Société des produits chimiques ci-devant Sandoz fabrique à peu près les mêmes corps que la Société bâloise; ainsi elle produit l'auramine d'après les mêmes procédés, la saccharine, les diazo, etc., etc.

Nous y avons vu également fabriquer l'antipyrine à partir des matières premières; on traite l'éther acétique par le sodium; on obtient ainsi l'éther acétylacétique lequel soumis à l'action de la phénylhydrazine donne une pyrazolone qui par l'iodure de méthyle donne l'antipyrine.

Nous y avons vu également fabriquer l'éosine qui n'est autre chose que la fluorescéine tétrabromée; il va sans dire que la maison fabrique aussi la matière première; on y traite la fluorescéine par le brome et le chlorate de potassium; si l'on n'employait pas ce dernier produit, il faudrait une fois plus de brome; en effet dans la réaction il se dégage de l'acide bromhydrique qui réagissant sur le chlorate de potasse donne du brome. Enfin nous y avons vu préparer le bleu de méthylène et nous avons pu suivre tous les détails de l'opération; nous y avons vu nitroser la diméthylaniline, réduire cette dernière pour obtenir la diméthylparaphénylènediamine qu'on traite ensuite par l'hyposulfite de sodium et le bichromate de potassium.

Un dernier traitement à la diméthylaniline et au bichromate donne enfin le bleu de méthylène.

Comme à la Société bâloise de produits chimiques nous ne décrivons pas tout ce que nous avons vu; nous ferions un véritable cours de matières colorantes.

Usine Clavel et Lindenmeyer. — L'usine de M. Clavel que nous avions l'habitude de visiter à Bâle s'est fusionnée avec celle de M. Lindenmeyer.

Digitized by Google

M. Lindenmeyer nous a conduits à travers son usine en nous donnant toutes les explications nécessaires. Nous avons vu d'abord blanchir la soie à l'aide de l'anhydride sulfureux; on ne peut pas se servir d'hypochlorite qui la désorganiserait. Nous avons vu teindre en toutes couleurs; M. Lindenmeyer se plaignait de ce que nous venions voir son usine au moment de la morte saison; malheureusement nous ne pouvions y aller à une autre époque, il me faut attendre que le cours soit fini ou à peu près et aussi la belle saison pour faire ces longs voyages, ne voulant pas ramener la moitié de mes élèves malades. Nous avons vu charger la soie. Tout le monde sait que la soie en présence des sels d'étain, de fer, de chrome augmente de poids, nous avons vu également traiter les résidus de chlorure stanneux pour la régénération de ce dernier; M. Lindenmeyer nous a fait ensuite voir une chose très intéressante.

Il nous a conduits dans un atelier où l'on imprime à la main la trame des rubans de soie; le ruban achevé de tisser aura ainsi des tons beaucoup plus doux. Il faut autant de moules qu'il y a de couleurs différentes. Nous avons parcouru également les ateliers où l'on lustre la marchandise avant de la rendre au client ou de la livrer dans le commerce. Enfin M. Lindenmeyer nous a montré comment il transforme l'eau destinée à son industrie.

Tout le monde sait combien la question de l'eau est importante au point de vue industriel; il se débarrasse par la chaux, du carbonate de calcium dissous dans l'eau à la faveur de l'anhydride carbonique et de la chaux du sulfate, par le carbonate de sodium.

Usine de Lœrrach. — Nous sommes ensuite allés à Lœrrach qui est non loin de Bâle dans le grand-duché de Bade. L'usine de MM. Baumgartner et Koechlin est une usine d'impression sur étoffe. Elle ne travaille pas pour le compte d'autrui, mais pour son compte personnel. Elle a été fondée vers 1750 et s'est agrandie depuis de jour en jour.

Comme l'usine de M. Schlumberger elle s'occupe du coton.

Nous avons pu étudier en détail la grande chaudière où l'on cuit, avec une solution étendue de soude caustique, le coton qu'il s'agit de blanchir; le grand chariot dans lequel on met les étoffes était sorti; on le remplit de coton en pièces et on l'introduit grâce à des rails dans la chaudière.

L'usine a monté de même une grande machine à merceriser. Je n'insisterai point sur cette partie de l'usine qui ressemble beaucoup à celle de la Mer Rouge. Mais l'usine de Lœrrach imprime aussi la soie d'après les mêmes procédés; nous y avons vu de belles étoffes imprimées qui font, ainsi qu'on me l'a assuré, et que je n'ai pas eu de peine à croire, de magnifiques robes de bal.

A Lœrrach, on fait aussi l'impression à la main et si l'on n'était pas prévenu, on se croirait en présence des plus belles tapisseries de Beauvais ou des Gobelins. Nous avons stationné dans les ateliers où se faisait ce travail, les ouvriers ont des moules qu'ils tiennent à la main, ils les imprégnent de la matière colorante et ensuite les appliquent sur l'étoffe et recommencent un certain nombre de fois; ici les moules sont en relief et il en faudra autant que de couleurs différentes que l'on veut imprimer. Nous avons vu aussi imprimer à la main des trames d'étoffes de soie et les résultats obtenus sont merveilleux. Enfin je dirai que nous avons vu l'atelier où l'on teint à l'indigo ; il ne fonctionnait pas à ce moment; on nous a quand même expliqué comment on opérait; on ne se sert actuellement que de l'indigo synthétique que l'on achète à la Badische Anilin und Sodafabrik.

L'indigo est réduit par le sulfate ferreux, il devient alors soluble; on passe plusieurs fois dans la solution l'étoffe qui est du coton; l'indigo blanc se fixe sur la fibre et à l'air s'oxyde et l'étoffe devient bleue. On peut aussi réduire par l'hydrosulfite de soude.

De Lœrrach nous sommes repartis directement pour Besançon notre voyage avait duré cinq jours et avait coûté environ 45 francs tous frais compris.

Comme l'année dernière dans le midi de la France, nous avons été reçus dans toutes les usines avec la plus grande courtoisie, la plus haute bienveillance; à moins d'empêchement matériel les directeurs d'usines nous accompagnaient eux-mêmes et nous donnaient très clairement toutes les explications, nous montrant en détail le mécanisme de leurs appareils.

Je n'avais pas amené à l'étranger, à cause des frais, mes élèves de troisième année qui avaient vu ces usines il y a deux ans; nous aurions dû être vingt, mais l'un était malade, les deux autres, un directeur au grand séminaire et un frère des Ecoles chrétiennes, n'avaient pas obtenu de leurs supérieurs l'autorisation de nous accompagner à l'étranger.

L'attention que mes élèves mettaient à s'instruire, leur bonne éducation, leur bonne tenue ont frappé les industriels. Je tiens beaucoup à ce que mes élèves prennent des habitudes d'ordre, d'exactitude, se conduisant toujours en hommes bien élevés; je n'ai pour cela aucun effort à faire, cela va tout seul.

Les années précédentes, j'avais eu besoin de faire appel à la bienveillance de différentes personnes pour permettre à quelques-uns de mes élèves de nous accompagner. Cette année, je n'ai eu besoin d'y recourir que pour un seul et j'ai trouvé très facilement.

Besançon, Juillet 1902.

Digitized by Google

SUR LA FERMENTATION DES CIDRES

EMPLOI DE LEVURES DE CANNES A SUCRE

LA SULFI-FERMENTATION

PAR HENRI ALLIOT

Ingénieur agricole (E. N. A.).

La fermentation est vieille comme le monde, mais la première théorie rationnelle qui en ait été faite date d'hier seulement ou, plus exactement, de quelque quarante ans.

Néanmoins, si les études microbiologiques sont venues tard, elles ont beaucoup progressé depuis une quinzaine d'années surtout. La vulgarisation dans cet ordre d'idées a pris son essor et tout le monde à peu près sait aujourd'hui que l'alcool contenu dans les vins, cidres, bières, eaux-de-vie est dû à la transformation du sucre des moûts de fruits par des êtres microscopiques, unicellulaires, du nom de levures.

La fermentation alcoolique d'une masse liquide sucrée peut être *spontanée*, due à certains microbes répandus en grand nombre dans la nature, ou être provoquée volontairement par l'homme, par *ensemencement* de certains germes.

Ces auxiliaires appartenant au monde microbien, et asservis à nos besoins, peuvent être d'une *pureté relative* (c'est-à-dire, vu leur mode de culture plus ou moins soigné, ne pas appartenir tous au même genre), comme par exemple la levure de bière employée en distillerie, et qui est un ferment résiduaire, ou bien, ils peuvent être absolument *purs*, c'est-à-dire avoir été cultivés au laboratoire en milieu approprié, sélectionnés rigoureusement, pour les débarrasser de leurs antagonistes naturels, augmenter leur vigueur, leur activité proliferatrice et leur faire acquérir même certaines propriétés.

L'étude des levures sélectionnées a démontré que les différentes races de *Saccharomyces* sont, par nature, plus ou moins actives, s'attaquent de préférence à tel ou tel sucre, qu'elles transforment plus ou moins rapidement en alcool et donnent des produits secondaires de fermentation (acides, glycérine, etc.), différents en espèce et quantité. Le bouquet engendré varie aussi avec la race.

En résumé, la diversité des aptitudes chez les levures sélectionnées est très grande.

Mais, si les ferments que nous cultivons à l'état pur en laboratoire sont doués de propriétés différentes, le but visé n'est pas non plus le même dans toutes les industries de fermentation, d'où une question d'accommodation laissée à l'initiative du microbiologiste. Ainsi, alors qu'en vinification on cherche généralement (nous ne parlons bien sûr pas des vins de liqueur qui sont une spécialité), à transformer le maximum du sucre contenu en alcool, en cidrerie on tient au contraire à ce qu'il reste une certaine réserve saccharine après fermentation, d'où l'opportunité d'emploi de levure donnant une faible atténuation et apportant en même temps un fin bouquet.

DES LEVURES CONVENANT A LA PRÉPARATION DES CIDRES DOUX.

Depuis longtemps les différents spécialistes qui se sont occupés de la levuration des moûts de pommes ont recherché, parmi les ferments, ceux donnant des cidres qui joignent à un parfum agréable une saveur sucrée tout en présentant une belle limpidité. On est arrivé, dans une certaine mesure, à obtenir ces résultats au moyen de levures sélectionnées de pommes de grands crus ; mais ces levures très rigoureuses amènent facilement la fermentation complète du cidre qui perd sa douceur. On avait pensé que l'on éviterait cet inconvénient en employant les races de *Saccharomyces apiculatus* que l'on rencontre jointes aux *Saccharomyces mali* sur les pommes à cidre. Mais ces levures apiculées sont en général par trop lentes à travailler et n'ont pu entrer daus la pratique d'une façon constante.

Ayant eu à m'occuper de la question de fermentation des vesous et mélasses pour rhums et ayant sélectionné (par les méthodes connues dans les laboratoires de microbiologie) des levures de cannes (provenant de cannes à sucre envoyées de la Réunion), j'ai pensé que ces ferments (avec lesquels j'avais préparé, au moyen de sucre ordinaire, qui se transforma assez lentement, des eaux-de-vie finement bouquetées), habitués à fermenter à de hautes températures donneraient sous notre climat un désucrage relativement lent et qui pourrait être en partie compensé par une sélection des races les plus vigoureuses.

J'ai donc sélectionné, pour l'appliquer à la fermentation des moûts de pommes, une race de levures de cannes que j'appellerai *Saccharomyces saccharum Jacquemini* α (en

Digitized by Google

honneur de mon maître M. Georges JACQUEMIN) ayant les dimensions suivantes : 4 à 7 sur 3 à 5 millièmes de millimètres.

J'ai alors entrepris une série d'expériences avec d'autres levures :

Une très vigoureuse provenant de pommes de la Vallée d'Auge, une de vin très appréciée pour la préparation des cidres mousseux (cru de Verzenay-Champagne).

Une autre d'une grande activité que je signale à l'attention du public; elle a été prise sur des fleurs d'oranger envoyées du Midi.

Ma première expérience a porté sur un moût de pommes ayant les principales caractéristiques suivantes :

Densité		105,5
Sucre	Réducteur	98,68
	Total exprimé en réducteur	105,50
Acidité en SO^4H^2		1,5

Nous avons préparé quatre flacons contenant chacun 6l. du moût en question. Ils ont été ensemencés séparément avec les diverses levures indiquées et ont été maintenus à la température de 18° environ.

Le densimètre est, on le sait, le guide par excellence du praticien cidrier. C'est à cet instrument que je me suis adressé pour suivre cette première opération.

Noms des levures ensemencées le 13 novembre.	Densité du jus		
	25 novembre.	4 décembre.	17 décembre.
Levure pommes de la Vallée d'Auge	1.023	1.015	1.011
— de fleurs d'oranger	1.024	1.018	1.014
— Verzenay-Champagne	1.034	1.020	1.017
— de cannes à sucre	1.043	1.036	1.025

La dégustation comparative a montré que le cidre ainsi obtenu ne le cédait en rien à ceux faits avec les autres levures sélectionnées.

J'ai repris alors mon expérience en opérant sur des moûts artificiels.

1° Sur un moût au glucose composé de :

1l. eau
100gr. saccharose
2gr. acide tartrique
2gr. sels nourriciers.

Ce liquide de culture étant porté à l'ébullition a été réparti dans quatre flacons de chacun 6l.

J'ai fait entrer en jeu une nouvelle levure : un *Saccharomyces apiculatus*.

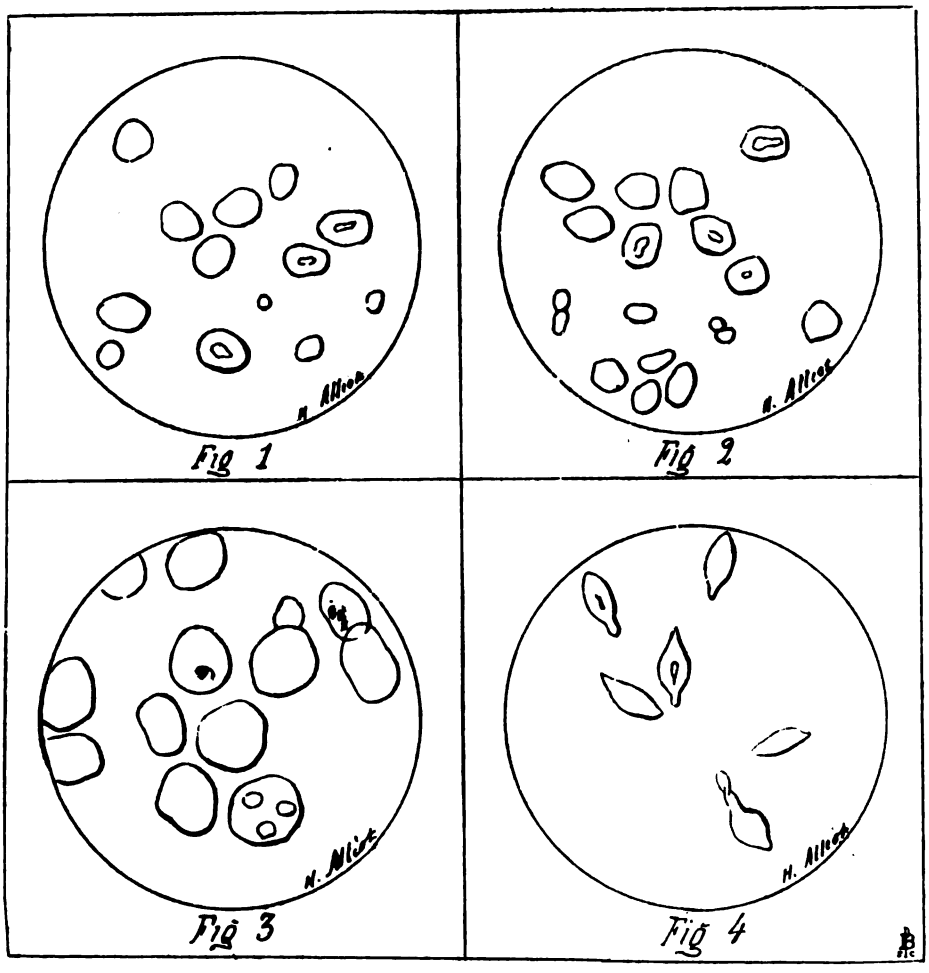
L'ensemencement ayant été effectué le 12 avril à la température de 28°, et ayant maintenu de 12 à 15° dans le local de fermentation, voici quels ont été les résultats analytiques constatés le 29 avril :

Noms des levures.	Sucre restant glucose.	Acidité en SO^4H^2.
Levure Verzenay-Champagne	15gr.,15	4gr.
— pommes de la Vallée d'Auge	18 ,8	3 ,8
— cannes à sucre α	43 ,5	3 ,7
— apiculée	51 ,2	3 ,1

2° Sur un moût au sucre saccharose ayant la composition suivante :

1l. eau
100gr. saccharose
2gr. acide tartrique
2gr. sels nourriciers.

Digitized by Google



LEVURES POUR CIDRE

Fig. 1. — *Saccharomyces mali* (Vallée d'Auge).
Fig. 2. — *Saccharomyces saccharum Jacquemini* α (cannes à sucre, Ile de la Réunion).
Fig. 3. — *Saccharomyces ellipsoïdeus* (Verzenay-Champagne).
Fig. 4. — *Saccharomyces apiculatus.*

Ayant procédé comme ci-dessus, voici quels ont été les résultats analytiques constatés également le 29 avril.

Noms des levures.	Sucre restant exprimé en réducteur.	Acidité en SO^4H^2.
Levure Verzenay-Champagne	19gr.,2	4gr.,3
— pommes de la Vallée d'Auge	20 ,1	3 ,4
— de cannes à sucre α	39 ,3	3 ,2
— apiculée	46 ,7	3 ,1

Il ressort de ces expériences que la levure de cannes considérée est un *Saccharomyces* à faible atténuation. Elle peut parfaitement convenir à la préparation des cidres doux.

La Sulfi-fermentation

Méthode de travail assurant la pureté de fermentation et protégeant du noircissement.

Il est bien évident qu'un désucrage lent des jus de pommes, par cela même que l'alcool formé ne joue pas assez rapidement son rôle relativement antiseptique, expose

Digitized by Google

quelque peu à l'envahissement du liquide par des germes de maladie ou même à l'évolution de ceux préexistant dans son sein. Nous irons plus loin : que la levure pure ait un pouvoir ferment très grand ou qu'il soit faible, du moment où il y a des microbes antagonistes le résultat n'atteindra pas le degré de perfection qu'il aurait si le champ était rendu absolument libre par une stérilisation préalable.

Cette stérilisation obtenue par un pasteurisateur avec pression d'acide carbonique (tel le système Frantz MALVEZIN de Caudéran-Gironde) serait assurément le meilleur moyen.

A défaut du procédé physique, nous avons le moyen chimique dont un, le meilleur eu égard aux considérations hygiéniques, consiste à faire emploi du bisulfite de potasse cristallisé (qui met la moitié de son poids d'acide sulfureux en liberté en présence des acides naturels du moût).

Dans un article du *Progrès agricole d'Amiens*, « Préparation des moûts de pommes en vue d'une cidrification estivale » (du 13 octobre 1901), j'ai développé cette méthode, application en cidrification du procédé innové par M. Pierre ANDRIEU pour le traitement des vendanges et qui consistait à stériliser celle-ci par le métabisulfite de potasse et à mettre en fermentation par un levain de levures pures acclimatées à la présence de l'acide sulfureux.

Au point de vue où je me plaçais, il s'agissait d'appliquer aux moûts de pommes ce qui se fait pour la conservation et le transport des moûts de raisins blancs : le mutage, mais nous préférions l'emploi d'un corps qui donne un acide sulfureux parfaitement dosable, à l'emploi du méchage que, dans le même ordre d'idées, venait de préconiser M. le Dr CATHELINEAU. Nous résumions ainsi les avantages du procédé :

1° Possibilité de faire son cidre à n'importe quelle époque de l'année et, par conséquent, de boire en toute saison une boisson fraîchement préparée;

2° Commodité pour les transports. On évite des pertes en cours de route, résultant de l'envoi de cidres en fermentation;

3° Stérilisation des jus de pommes. On se met ainsi à l'abri des maladies et l'on se préserve en particulier du noircissement;

4° Obtention de cidres se désucrant très lentement et, par suite, plus agréables à déguster.

A propos du noircissement des cidres, j'avais déjà, dans un article du *Progrès agricole d'Amiens*[1] exposé une méthode de traitement analogue à celle que j'avais expérimentée avec succès pour la casse des vins[2] sulfi-refermentation ou refermentation par levures pures en présence d'acide sulfureux. Des essais de laboratoire entrepris sur des cidres noircissants m'ont donné un résultat très encourageant.

A propos de l'œnoxydase qui engendre la casse des vins, maladie de même ordre que le noircissement des cidres, M. Joseph PERRAUD, le professeur de viticulture bien connu, écrivait dans la *Revue de Viticulture* du 3 avril 1897 : « ... la levure elle-même peut détruire ou atténuer l'action de la diastase quelle que soit sa provenance. » C'est un argument précieux en faveur de l'emploi des levures sélectionnées qui, étant plus actives, plus prolifiques que leurs congénères sauvages se trouvent en plus grand nombre dans les moûts où elles ont été introduites.

Rappelons-nous, comme un fait absolument indéniable, que la cellule de levure sécrète abondamment des produits chimiques réducteurs, qui sont des diastases réductrices et hydrogénantes, ainsi que l'a d'ailleurs démontré M. POZZI-ESCOT, et qu'il n'est pas du tout contesté que ces principes à propriétés réductrices puissantes, agissent sur les oxydases et en provoquent l'élimination par un phénomène non encore nettement mis en évidence que M. POZZI-ESCOT, qui l'a entrevu le premier, attribue à la formation d'un produit d'addition : oxydase + réductase, produit qui se fixerait avec une grande énergie, comme le ferait une teinture, sur les matériaux cellulosiques en présence. Dans la fermentation abandonnée à elle-même et mauvaise, l'intervention de ces diastases réductrices ne se ferait que faiblement sentir, par suite des conditions mêmes de l'expérience, mais, en bonne fermentation, il n'en serait plus de même et la quantité de principes réducteurs libérés serait suffisante pour détruire toute l'oxydase.

Ceci explique pourquoi les boissons fermentées par des levures pures ne cassent que très exceptionnellement.

D'autre part, l'acide sulfureux, par ses propriétés réductives, est à sa façon une diastase réductrice, il est donc permis de concevoir qu'une fermentation par levures pures en

1. Sur un nouveau traitement du noircissement du cidre. *Le Progrès agricole*, Amiens 28 juillet 1901.

2. Sur une nouvelle méthode de traitement de la casse. *Le Progrès agricole et viticole de Montpellier*, 5 mai 1901.

Digitized by Google

présence d'acide sulfureux est un excellent moyen préventif contre le noircissement des cidres.

J'ai appliqué la méthode de sulfi-fermentation à un petit fût de jus de lixiviation obtenu avec un lot de pommes de l'Eure.

Le moût avait les caractéristiques suivantes :

Densité	1050
Sucre { réducteur	99,3
Sucre { total exprimé en réducteur	108,67
Acidité totale	1gr.,5
Tanin	0 ,97
Extrait sec	117,2
Cendres	4,6

Ce moût a été bisulfité à raison de 8gr. bisulfite de potasse par hecto, soit 0gr.,04 d'acide sulfureux par litre.

La levure Verzenay-Champagne dont nous avons fait usage a été préparée sous forme d'un petit levain avec jus de pommes frais et alimenté progressivement avec du moût bisulfité.

L'ensemencement ayant été fait le 18 mars, voici quels ont été les résultats de l'analyse pratiquée le 15 mai.

Densité	1002,5
Alcool	5°,7
Acidité totale	2,6
Tanin	0,92
Sucre restant (total en réducteur)	3,87
Extrait sec	19,80
Cendres	2,8
Acide sulfureux libre	0,025

Le goût était agréable, quoique un peu trop désucré, mais la limpidité était parfaite, quoique ayant opéré un seul soutirage. J'ai rarement vu un cidre aussi clair.

A propos de l'atténuation trop forte en ce cas, un moyen très simple consisterait à ajouter un peu de sucre au cidre trop désucré.

Comme la séparation des impuretés solides se fait mieux par cette méthode que par le procédé ordinaire, on élimine, par soutirage, la presque totalité des cellules de levure et l'on peut avoir ainsi une boisson ayant pour ainsi dire fixé la douceur saccharine désirée.

J'ai repris, à quelques jours de cet essai, une expérience avec le *Saccharomyces saccharum Jacquemini* α. J'ai constaté que cette levure se prête très bien à la méthode de sulfi-fermentation.

Le moût employé (préparé par lixiviation) présentait les caractères suivants :

Densité	1043
Sucre { réducteur	73,30
Sucre { total (exprimé en réducteur)	92,7
Acidité (en SO^4H^2)	2gr.
Tanin	1 ,98
Extrait sec	108,25
Cendres	3,87

L'ensemencement ayant été effectué le 22 mars par la levure pure acclimatée dans les conditions sus énoncées, l'analyse du cidre faite le 15 mai également a donné les résultats suivants :

Densité	1015
Alcool	5°,4
Acidité (en SO^4H^2)	3,5
Tanin	1,05
Sucre restant total	19gr.,5
Extrait sec	18
Cendres	2,9
Acide sulfureux (libre)	0,028

La limpidité de ce cidre était belle, le goût très agréable. Distillé il a donné une eau-de-vie très parfumée. En résumé, nous sommes en présence de nouveaux moyens d'arriver à l'obtention des cidres doux :

Les levures de cannes à sucre pour cidres, *Saccharomyces saccharum Jacquemini*, dont je me propose de poursuivre la sélection et l'étude, celle dont je me suis servi paraissant tenir, comme puissance ferment, le milieu entre les levures de grands crus de pommes et

Digitized by Google

la levure apiculée. L'originalité de cette innovation m'a incité à présenter à ce sujet une note à l'Académie [1].

D'autre part, l'emploi de la méthode de sulfi-fermentation est appelé, je pense, à rendre bien des services en cidrerie, soit, comme je le disais, pour préparer son cidre à n'importe quelle époque de l'année, par mutage préalable des moûts, soit pour effectuer en toute sécurité un désucrage lent et se préserver du noircissement; enfin l'on peut fermenter à fond et, après soutirage, c'est-à-dire élimination des levures, sucrer au degré voulu sans crainte d'atténuation sensible ultérieure.

Il y a là diverses combinaisons à effectuer dont tout producteur entendu pourra tirer parti.

ÉTUDE SUR LA RÉGÉNÉRATION INDUSTRIELLE DE L'ACÉTATE DE PLOMB, DES BOUES RÉSIDUAIRES DE SULFATE DE PLOMB

PAR FRANCIS BELTZER

Ingénieur Chimiste

Introduction. — Les boues de sulfate de plomb, constituent dans certaines industries, des résidus dont la valeur commerciale est très minime. — Aussi a-t-on cherché à les transformer par des méthodes pratiques, faciles et économiques, en produits plombiques dont la valeur marchande est cotée couramment.

L'un de ces produits, l'acétate de plomb, est très employé dans la fabrication des acétates d'alumine en particulier, et en général, pour la production des mordants d'alumine, blancs purs et exempts de fer, servant dans la teinture des cotons.

Ces mordants s'obtiennent en général par double décomposition entre un alun (sulfate double de fer et d'ammoniaque) et l'acétate de plomb. — (sel de Saturne). Les proportions sont le plus souvent déterminées par la pratique en partant de l'équation générale suivante :

$$\underset{907}{Al^2(AzH^4)^2(SO^4)^4} + 24\ aq. + \underset{4 \times 378}{4(C^2H^3O^2)^2Pb} + 3\ aq. =$$
$$\underset{4 \times 303}{4SO^4Pb} + 2[(C^2H^3O^2)AzH^4] + (C^2H^3O^2)^6Al^2 + 27\ aq.$$

On dissout 270 kg. d'alun d'ammoniaque dans 500 l. d'eau d'une part, et 400 kg. d'acétate de plomb dans 500 l. d'eau d'autre part ; on mélange les deux solutions et on obtient après dépôt du sulfate de plomb, environ 1000 l. de mordant d'alumine à 6° B. et 40° C. nécessaire pour les usages de la teinture.

On peut également partir d'un sulfate d'alumine commercial exempt de fer ; par double décomposition on obtient :

$$\underset{342}{(SO^4)^3Al^2} + \underset{3 \times 378}{3(C^2H^3O^2)^2Pb} + 3\ aq. = \underset{408}{(C^2H^3O^2)^6Al^2} + \underset{909}{3SO^4Pb} + 3\ aq.$$

Comme le sulfate d'alumine du commerce ne contient en général que 70 % de $(SO^4)^3Al^2$ il faut dans la pratique employer les proportions suivantes :

Dissoudre 50 kg. de sulfate d'alumine commercial dans 200 l. d'eau. — Dissoudre, d'autre part, 110 kg. d'acétate de plomb, dans 300 l. d'eau, et mélanger les solutions.

Le sulfate de plomb se dépose; et on obtient après décantation, 500 l. de mordant d'alumine à 4° B. et 40° C. également d'un bon usage pour les besoins de la teinture.

Pour avoir un aperçu approximatif de la quantité de résidus de sulfate de plomb à traiter ou à régénérer par jour, dans un atelier de teinture produisant simplement une moyenne raisonnable de 1000 kg. de coton teint, il suffit de jeter les yeux sur l'équation précédente, où les 1000 l. de mordant exigés pour les 1000 kg. de coton, correspondent à 220 kg. d'acétate de plomb à 70 fr. % kg. = 150 fr., 40 ; tandis que les résidus de sulfate de plomb, ne représentent qu'une valeur de 180 kg. de SO^4Pb en moyenne à 6 fr. % kg. = 10 fr., 80.

1. *C. r.*, 9 juin 1902, 134, n° 23. Emploi de levures de cannes à sucre pour la fermentation des cidres.

Digitized by Google

On voit dans ces conditions que la différence de 150 fr. 40 — 10,80 = 139 fr. 60, laisse une marge assez large pour permettre un traitement industriel et rémunérateur de ces boues. — Une autre industrie, celle de l'acide sulfurique, donne encore lieu à une petite production de boues de sulfate de plomb très acides, retirées des chambres, mais comparativement à l'industrie des mordants, la production dans ce second cas est plus restreinte.

Quoi qu'il en soit, pour une production moyenne de boue de sulfate de plomb, telle que nous l'indiquons ci-dessus, l'industriel aura avantage à régénérer lui-même, à l'aide d'une méthode, appropriée, simple, facile et économique, l'acétate de plomb qu'il emploie pour la fabrication des mordants. — Je ne m'étendrai pas ici, sur toutes les qualités que doivent présenter ces mordants d'alumine, pour leur utilisation à tel ou tel genre de teinture; qu'il me suffise simplement d'énoncer les plus générales, de façon à diriger la fabrication de l'acétate de plomb à l'aide des boues de sulfate, dans le sens indiqué.

En premier lieu, le mordant doit être absolument exempt de fer, ou tout au plus n'en contenir que des traces. — (Bleuir très peu par conséquent à l'épreuve du ferrocyanure de potassium).

En second lieu, il doit être neutre et répondre exactement à la formule $(C^2H^3O^2)^6Al^2$ ou être en tout cas plutôt basique qu'acide. Avec ces conditions générales, les teintures qui l'utilisent seront à l'abri des accidents qui peuvent survenir de ce côté dans le cours de leur fabrication.

Méthodes de régénération.

Pour réaliser les deux grandes conditions qualitatives énoncées ci-dessus, il faut s'attacher en premier lieu, à obtenir un acétate de plomb exempt de fer, ensuite cet acétate doit répondre exactement à la formule $(C^2H^3O^2)^2$ Pb + 5 aq. c'est-à-dire être neutre, ou tout au moins, plutôt légèrement basique qu'acide.

Pour satisfaire à ces conditions chimiques, en même temps qu'aux conditions économiques citées plus haut, j'ai étudié diverses méthodes dont je donnerai ci-dessous les avantages et les inconvénients relatifs, m'arrêtant à celle que j'ai cru devoir prendre comme présentant un ensemble de conditions, dont la somme offre un avantage sérieux sur les autres.

1re Méthode. — La plus simple, celle qui se présente d'abord à l'esprit, est basée sur la double décomposition entre l'acétate de chaux du commerce et les boues de sulfate de plomb.

D'après la réaction théorique :

$$(C^2H^3O)^2Ca + 3\ aq. + SO^4Pb = SO^4Ca + (C^2H^3O^2)^2Pb + 3\ aq.$$

On introduit dans un autoclave à agitateur mécanique une solution d'acétate de calcium du commerce, contenant par litre d'eau environ 180 kg. d'acétate de calcium cristallisé $(C^2H^3O^2)$ Ca + H^2O = 176; puis on introduit en agitant fortement, 500 kg. de boue de sulfate de plomb, contenant environ 300 kg. de SO^4Pb soit 60 %; on introduit la vapeur et on met l'appareil en pression, tout en continuant l'agitation énergique. — Lorsque la pression a atteint 2 kg. environ, on passe au filtre-presse et on recueille d'une part l'acétate de plomb en dissolution et le sulfate de chaux insoluble retenu dans le filtre-presse, est le résidu de la fabrication.

Critiques. — Cette méthode, très simple en apparence, ne donne malheureusement pas de bons résultats au point de vue des rendements : 1° la réaction n'est pas complète, et 2°, au moment du filtrage, il se produit une réaction inverse qui reprécipite une certaine quantité de sulfate de plomb, de sorte que finalement, on obtient toujours un acétate de plomb plus ou moins mélangé d'acétate de chaux; de plus, les résidus de sulfate de chaux obtenus, contiennent encore une certaine quantité de sulfate de plomb non transformé, ou reprécipité par la réaction inverse.

Sans ces inconvénients pratiques, cette méthode serait certainement la meilleure au point de vue simplicité et au point de vue économique.

En effet : avec 300 kg. de sulfate de plomb II = 18 fr. et 180 kg. d'acétate de calcium = 36 fr. on pourrait obtenir 378 kg. d'acétate de plomb = 225 fr.

2e Méthode. — Une seconde méthode, assez simple également, consiste à attaquer dans un autoclave analogue au précédent, le sulfate de plomb par une solution de soude caustique, pour former de l'oxyde de plomb PbO ou de l'hydrate PbO^2H^2 insolubles. On filtre; la solution de sulfate de soude obtenue peut être concentrée de façon à obtenir le

Digitized by Google

sulfate de soude cristallisé (produit résidu coté) et l'oxyde de plomb recueilli est mis à digérer dans l'acide acétique pour former l'acétate.

Les réactions théoriques sont les suivantes :

$$SO^4Pb + 2NaOH = PbO^2H^2 + SO^4Na^2$$
$$PbO^2H^2 + 2(C^2H^4O^2) + H^2O = (C^2H^3O^2)^2Pb + 3\ aq.$$

Critiques. — Cette seconde méthode, tout en donnant un meilleur rendement que celle précédente, n'est cependant pas la meilleure. Le gros inconvénient dans ce cas réside dans la formation du plombite de soude qu'il est difficile d'éviter; par cette réaction, une partie du plomb passe donc dans les solutions de sulfate de soude et est perdue, de plus l'emploi des lessives de soude caustique rend le prix des matières premières assez onéreux au point de vue économie de la méthode, enfin il est difficile de débarrasser l'oxyde de plomb obtenu des dernières traces de solution de sulfate de soude, de sorte que dans l'opération de la digestion dans l'acide acétique, il se forme une réaction secondaire qui précipite encore un peu de sulfate de plomb.

3e Méthode. — Elle consiste à attaquer les boues de sulfate de plomb dans l'autoclave à agitateur, par une solution de sel Solvay.

Il se forme du carbonate de plomb insoluble et du sulfate de soude. On filtre, et le carbonate de plomb bien lavé et filtré, est attaqué à chaud par l'acide acétique, l'acide carbonique se dégage et il se forme de l'acétate de plomb.

Les réactions sont les suivantes :

$$SO^4Pb + CO^3Na^2 = SO^4Na^2 + CO^3Pb$$
$$CO^3Pb + 2(C^2H^4O^2) + 2\ aq. = (C^2H^3O^2)^2Pb\ 3\ aq. + CO^2.$$

Critiques. — A beaucoup de points de vue, cette méthode est excellente ; elle permet d'obtenir des produits exempts de fer et les rendements sont des meilleurs, mais l'attaque du carbonate de plomb par l'acide acétique offre de sérieux inconvénients. A chaque instant, il se reforme un précipité de carbonate de plomb dû au dégagement de l'acide carbonique dans l'intérieur de la solution d'acétate formé, il faudrait alors faire l'attaque dans un appareil à reflux permettant de condenser les vapeurs d'acide acétique entraînées par le dégagement du gaz carbonique de façon à enrayer les pertes inévitables, et poursuivre la réaction jusqu'à dissolution complète du carbonate de plomb, avec la quantité d'acide acétique théorique à mettre en œuvre, autrement un excès d'acide est inévitable pour obtenir la réaction complète.

4e Méthode. — Cette méthode nécessite trois opérations :

1° On fait bouillir sous pression, dans l'autoclave à agitateur mécanique, une solution concentrée de chlorure de calcium en excès, légèrement acidifiée, on introduit la boue de sulfate de plomb en ayant soin de la maintenir constamment en émulsion dans la liqueur par une agitation énergique.

Il se forme du sulfate de calcium, en partie insoluble et du chlorure de plomb qui se dissout. Lorsque la réaction est terminée, et qu'une prise d'essai rapidement filtrée ne contient plus de sulfate de plomb en quantité appréciable d'après l'examen du résidu déposé sur le filtre, on passe la liqueur au filtre-presse. La solution bouillante de chlorure de plomb retourne dans un second autoclave malaxeur analogue au précédent, et le dépôt filtré de sulfate de chaux résiduaire est rejeté après un lavage à l'eau bouillante.

$$\underset{303}{SO^4Pb} + \underset{111}{CaCl^2} = \underset{278}{PbCl^2} + \underset{136}{SO^4Ca}$$

2° La liqueur bouillante de chlorure de plomb est précipitée par un lait de chaux concentré; on obtient ainsi l'hydrate de plomb PbO^2H^2 mélangé d'oxyde de PbO après ébullition.

$$PbCl^2 + CaO^2H^2 = PbO^2H^2 + CaCl^2$$
$$PbO^2H^2 = PbO + H^2O.$$

3° L'oxyde de plomb recueilli, filtré et lavé, est mis à digérer dans l'acide acétique commercial à 40 % $C^2H^4O^2$, on obtient alors la solution d'acétate neutre de plomb.

$$PbO + 2C^2H^4O^2 + 2H^2O = (C^2H^3O^2)^2Pb + 3\ aq.$$

Critiques. — Cette méthode serait excellente, si elle n'exigeait pas un supplément d'opérations qui augmente la main-d'œuvre ; de plus pour qu'elle réussisse, on est obligé d'opérer la première réaction avec des solutions légèrement acides, ce qui nécessite une garniture de plomb à l'intérieur du premier autoclave d'attaque. De plus, le matériel se

Digitized by Google

trouve augmenté et les opérations sont doublées: il se produit aussi au moment du filtrage des liqueurs de chlorure de plomb, une première réaction inverse qui contribue aussi à diminuer le rendement. Enfin, il est assez difficile d'obtenir par cette méthode, un acétate de plomb absolument exempt de fer, la chaux employée dans la précipitation de l'oxyde de plomb en contenant, celui-ci en contient également.

Toutefois, cet inconvénient peut facilement être tourné comme nous le verrons dans la méthode suivante en évitant un excès d'acide acétique dans la digestion de l'oxyde de plomb.

5e Méthode. — Cette méthode à laquelle on peut certainement donner la préférence, comme réalisant la simplicité de traitement, le bon rendement industriel en même temps que le résultat économique, consiste à attaquer directement les boues de sulfate de plomb maintenues en émulsion dans l'eau bouillante par l'agitateur de l'autoclave, avec un lait de chaux éteinte. Il se forme, dans ces conditions, de l'oxyde de plomb PbO accompagné de sulfate de chaux SO^4Ca suivant la réaction :

$$SO^4Pb + CaO^2H^2 = SO^4Ca + PbO^2H^2.$$

On passe au filtre-presse et après plusieurs lavages à l'eau sur le filtre-presse même, on met digérer les boues d'oxyde de plomb mélangées au sulfate de chaux dans l'acide acétique commercial. Il se forme de l'acétate de plomb soluble que l'on filtre, pour le séparer du sulfate de chaux insoluble.

Le seul inconvénient de cette méthode qui exige d'opérer avec certaines précautions que nous verrons plus loin, réside dans les difficultés d'obtenir un produit absolument exempt de fer, mais celui tel qu'on l'obtient peut déjà donner de bons résultats dans la pratique et il convient parfaitement pour la préparation des mordants.

(*A suivre.*)

BIBLIOGRAPHIE

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie (Petit Traité de Chimie analytique); par F.-P. Treadwell, docteur, professeur au Polytechnikum de Zurich, 2 vol., in-18, 432 et 544 p. avec fig. Leipzig et Vienne, lib. Franz Deuticke. (1902.)

Le premier volume est consacré à l'analyse qualitative. Quelques pages, au début de l'ouvrage, rappellent au lecteur les faits les plus importants de la chimie (dissociation, théorie des ions, etc.). Après cette introduction, nous rencontrons les généralités sur les essais par voie sèche, puis la description des réactions des métaux et métalloïdes et de leurs principaux composés. L'auteur, se rappelant qu'il s'adressait à des débutants, a cherché à rendre son livre aussi clair que possible. Toutes les réactions sont expliquées par des formules de manière à ne laisser aucun doute sur leur processus. Une fois les réactions étudiées, la marche à suivre dans l'analyse est exposée avec les détails nécessaires. A la suite de la recherche des corps les plus répandus, on trouve un chapitre spécial consacré à l'étude des métaux rares (Cs, Rb, Li, Gl, métaux de la cérite et de la gadolinite, de la mine de platine, Tu, Mo, Va, Tl, Nb, Ta). Le premier tome renferme, nettement exposé, tout ce qu'un élève, entrant au laboratoire pour étudier l'analyse, a besoin de trouver.

L'analyse quantitative a été traitée dans le deuxième tome avec la même clarté. Sous prétexte de donner au public un ouvrage complet, quelques auteurs ont noyé les élèves dans un flux de méthodes tellement abondant, qu'il devient impossible au lecteur de trouver le fil conducteur qui doit le guider dans ce labyrinthe. M. Treadwell a éliminé un grand nombre de méthodes de manière à n'enseigner que des procédés d'une application facile et d'une précision suffisante. Après une courte description des opérations analytiques, il donne les modes de dosage les mieux connus pour chaque corps qu'il examine. Comme son ouvrage est avant tout un livre pratique, à côté de la théorie du procédé, se trouve la description de la conduite des opérations. Le cas théorique n'est pas seul envisagé, les minéraux et composés usuels sont aussi examinés. Ainsi nous rencontrons la description des méthodes à suivre pour l'analyse des fers, des manganèses, de la wolframite, de la vanadinite, du platine commercial, des alliages, des silicates, du charbon, du fer chromé par exemple. L'analyse des gaz forme un chapitre spécial d'environ cent pages, chapitre dont la lecture donne une idée suffisamment nette de ce genre d'opérations. Dans ce volume, comme dans le précédent, on trouve les équations des

Digitized by Google

réactions et des exemples de calcul d'analyse, renseignements toujours très utiles pour les élèves.

En résumé, ces deux volumes, malheureusement un peu chers, constituent un excellent guide pour les élèves qui débutent dans un laboratoire.

A. GRANGER,
Docteur ès sciences.

Oesterreich-Ungarns Glasindustrie (L'industrie du verre d'Autriche-Hongrie); par JULIUS FAHDT. 1 vol. petit in-16, 229 p., Dresde. Lib. Julius Fahdt. (1902.)

Deutschlands Glasindustrie (L'industrie du verre en Allemagne); par JULIUS FAHDT. 1 vol. petit in-16, 389 p., Dresde. Lib. Julius Fahdt. (1902).

Deutschlands Cementindustrie (L'industrie du ciment en Allemagne); par JULIUS FAHDT. 1 vol. petit in-16, 176 p., Dresde. Lib. Julius Fahdt. (1902.)

Ces petits ouvrages n'ont pour les chimistes qu'un intérêt documentaire. Ils permettent de se rendre compte de l'importance de ces industries. Dans ces brochures on trouve la liste de toutes les fabriques, avec l'indication de leurs spécialités. Les verreries sont même accompagnées d'une courte notice indiquant le matériel utilisé, le genre de fabrication suivi et le nombre de travailleurs employés. (*A. Granger.*)

Les Nouveautés chimiques pour 1902; par Camille POULENC, docteur ès sciences. 1 vol. in-16, avec 214 fig. de 344 p., Paris. Lib. J.-B. Baillière et fils. (1902.)

L'idée de réunir en un seul volume tout ce qui s'est fait d'appareils nouveaux en une année est déjà ancienne. L'auteur a continué le travail qu'il a entrepris pour la première fois en 1896 et le volume de 1902 trouvera le même accueil que ses prédécesseurs. Citons parmi les appareils qui paraissent les plus originaux le pyromètre spectroscopique de M. WALTHER HEMPEL, l'appareil pour la détermination des points de fusion de MM. Th. TYRER et A. LÉVY, le spectroscope à dispersion variable de MM. WARMBRUNN et QUILITZ, la lampe spectrale de BECKMANN, l'interféromètre de MM. FABRY et A. PÉROT. A la suite de ces appareils se trouvent décrits une quantité d'ustensiles de laboratoire dont quelques-uns méritent attention, la plupart d'entre eux étant des modifications de types déjà existants.

A. GRANGER,
Docteur ès sciences.

Les Ferments industriels de l'Extrême-Orient; par H. NEUVILLE. 1 vol. in-16 de l'Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire, publiée sous la direction de M. LÉAUTÉ, membre de l'Institut, 184 p. Masson et Gauthier-Villars, éditeurs. (1902.)

Les ferments employés en Extrême-Orient pour la préparation des liqueurs fermentées alcooliques sont différents de nos levures européennes. Ils sont caractérisés par l'emploi des mucédinées; c'est-à-dire des moisissures, de ces végétaux qui avaient fait dire à BAIL, en 1857, que les mucors se transformaient en saccharomyces, en levures, quand ils se développent à l'état anaérobie. Un champignon-ferment japonais remplit particulièrement ce but, l'Eurotium Orizac.

Ces nouveaux ferments sont plus perfectionnés que nos levures, car si ces dernières agissent seulement sur le maltose, sans pouvoir toujours arriver à sa disparition totale, les mucors asiatiques attaquent non seulement les sucres fermentescibles ordinaires, mais encore les dextrines.

C'est dans cet ordre d'idées que l'auteur étudie successivement le *Ru'o'ou*, alcool annamite obtenu par fermentation du riz avec un levain spécial; le *saké*, bière de riz japonaise obtenue avec le *kogi;* les *aracks* des Indes Néerlandaises provenant soit de mélasses, soit du riz; enfin le shôyou et quelques autres produits alimentaires obtenus par fermentation de diverses graines amylacées.

L'étude, présentée par ce livre est d'un grand intérêt, tant par sa nouveauté, que par les applications qui peuvent en résulter en Europe. (*Ad. J.*)

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF.

Digitized by Google

COMPTE RENDU
DU XXXe CONGRÈS DE L'ASSOCIATION DES CHIMISTES DE SUCRERIE ET DE DISTILLERIE
TENU A SAINT-QUENTIN, LES 10, 11 et 12 JUILLET 1902

PAR EUGÈNE SELLIER

Chimiste en chef du Laboratoire VIVIEN

L'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie a tenu son 30e Congrès à Saint-Quentin, c'est-à-dire dans la ville où elle fut fondée, il y a exactement vingt ans. Cette puissante Société ne comprend pas seulement des chimistes de sucrerie et de distillerie, mais tous les intéressés aux progrès techniques de ces deux industries, et aussi des autres branches de l'industrie agricole, brasserie, laiterie, œnologie dont elle s'occupe également.

Après le règlement des questions administratives, a commencé la lecture des rapports.

M. F. DUPONT rapporte sur les mémoires présentés au questionnaire annuel de l'Association; nous les analyserons dans le *Répertoire général de Chimie pure et appliquée* lors de leur publication, disons seulement que l'on a décerné des médailles d'or à MM. COLLIGNON, FRADISS et SELLIER et une médaille d'argent à M. LALLEMANT.

M. E. SAILLARD donne connaissance de son rapport sur le concours pour le prix de 500 fr. institué par M. PELLET pour être décerné à l'auteur du meilleur travail sur les substances, dites *plus sucre*, dont on a prétendu l'existence dans la betterave. Ces corps seraient insolubles dans l'alcool, mais solubles dans l'eau et non précipitables par le sous-acétate de plomb, de sorte que le dosage du sucre dans la betterave ne donnerait des résultats exacts que par les méthodes alcooliques. Un seul concurrent s'est présenté, M. ZAMARON, mais comme la question n'a pas été traitée dans le sens indiqué par le programme, il n'est attribué qu'une médaille d'or.

M. E. BARBET a ouvert la série des communications techniques, en donnant quelques indications sur l'état actuel de la question de l'*Alcool synthétique*.

Depuis quelque temps, il se produit dans les milieux agricoles une agitation assez vive causée par la nouvelle de la formation d'une Société, ayant pour objet la préparation de l'alcool éthylique par synthèse en partant de l'acétylène. Si ce fait se réalisait et que le prix de revient soit suffisamment bas, il y aurait là un très gros péril pour la production agricole et les efforts tentés de toutes parts pour propager les emplois de l'alcool seraient détournés de leur but véritable.

L'orateur reconnaît que les prix actuellement pratiqués pour le carbure de calcium ne permettent pas une concurrence immédiate, mais il croit que dans un avenir plus ou moins rapproché le prix de revient du carbure baissera fortement par suite de la concurrence, de l'amortissement des installations, des transformations financières.

Il n'a pu indiquer exactement le procédé que se propose d'exploiter la Société dont il a été question plus haut, ce qu'on en sait ne provient que de la presse politique et financière.

La situation a été exposée au MINISTRE DE L'AGRICULTURE qui a promis de faire tous ses efforts pour que tout ce qui a été fait en faveur de l'alcool agricole ne l'ait pas été en pure perte, puisqu'on voulait avant tout créer un nouveau débouché pour un produit du sol.

M. DENAYROUZE parle ensuite sur l'*Eclairage à l'alcool* et il signale les progrès réalisés depuis quelques années par les constructeurs de lampes. On est arrivé aujourd'hui à consommer 1gr.,08 par bougie-heure dans les lampes sans pression et 0gr.,94 pour les lampes avec pression, au lieu de 3gr. qu'on consommait, il y a deux ans. Il décrit les lampes de son système et insiste sur la nécessité d'éviter tout échauffement du réservoir d'alcool, afin d'empêcher la vaporisation et la formation d'un mélange détonant.

M. POZZI-ESCOT a présenté une étude sur les *Diastases oxydantes et réductrices;* il rappelle les travaux de BERTRAND sur l'oxydase de la pomme et expose ensuite les recherches récentes sur les diastases réductrices, les *hydrogénases*.

La première de ces diastases a été découverte par J. DE REY-PAILHADE qui l'a nommée le *philothion*, et l'orateur rappelle qu'il a démontré l'identité de cette diastase avec la *catalase* de M. Oscar LŒW. Il annonce qu'il a découvert lui-même une seconde hydrogénase : la *jacquemase*.

Le philothion est capable d'actions de réduction sur le soufre, le sélénium et le phosphore, mais la jacquemase ne donne pas ces réactions.

L'un et l'autre existent abondamment dans la nature vivante, M. POZZI-ESCOT a extrait

Digitized by Google

sa jacquemase de différentes moisissures et de quelques tubercules. Ces hydrogénases semblent présider aux processus physiologiques qui se passent dans l'intimité du protoplasma de la cellule vivante.

L'action des réductases se manifeste dans une foule de circonstances (décoloration du carmin d'indigo et du gaïaconoside bleu, etc.); l'absence de coloration bleue, quand on traite l'émulsion de teinture de gaïac par un suc cellulaire ne démontre pas la non existence des oxydases, car la présence éventuelle d'une hydrogénase peut produire la paralysie momentanée de la fonction oxydasique.

L'orateur croit que les hydrogénases ont une signification dans l'assimilation par les plantes de l'azote des nitrates.

M. Lindet a rappelé à M. Pozzi-Escot que c'est à lui qu'on doit les premières observations sur l'oxydase de la pomme et que c'est M. Gabriel Bertrand qui a finalement établi d'une façon péremptoire l'existence et les fonctions de cette diastase.

M. E. Guillaume a fait une communication *Sur un nouveau procédé et nouvel appareil pour l'épuration des flegmes, des vins ou moûts fermentés, et, en général, de tous liquides alcooliques dilués.*

Le procédé est basé sur ce fait que dans les liquides alcooliques suffisamment dilués, la plupart des impuretés classées ordinairement comme *produits de queue* se comportent comme des *produits de tête* et se vaporisent avant l'alcool éthylique. Sa mise en pratique consiste à interposer un tronçon de rectification dans lequel le liquide alcoolique est toujours maintenu à un degré alcoolique inférieur à celui où les produits de queue passent ; pour réaliser cette dilution on se sert de l'eau provenant des plateaux supérieurs.

On distille ces liquides dilués dans une colonne spéciale dont M. Guillaume donne la description, et qui possède un nombre de plateaux suffisants pour que tous les produits de queue soient enlevés avec ceux de tête, de sorte que le liquide alcoolique qui parvient au bas de la colonne ne contient plus que de l'eau et de l'alcool.

Les produits dits de queue sont concentrés dans un tronçon spécial qui se place généralement sur la colonne à distiller proprement dite; le degré des plateaux de ce tronçon est tenu peu élevé par une addition de vin, d'eau chaude, ou d'eaux résiduaires provenant d'une colonne rectificative ou encore de vinasses chaudes épuisées.

Enfin dans un dernier tronçon toujours superposé au précédent, on opère l'élévation du degré alcoolique.

M. A. Sorel a donné connaissance de quelques notes sur des *Essais de ferments et de fermentation;* il recherche le travail que peut fournir une levure d'après la quantité d'acide carbonique qui se dégage d'une quantité déterminée de liquide fermentescible par un certain poids de levure; il emploie des appareils offrant des dispositions spéciales qui facilitent l'opération. Il estime que l'on peut régler la quantité de levure à employer par cuve d'après les indications des essais faits au laboratoire.

M. Pellet a étudié la *Nature des dépôts recueillis dans les conduites et machines à gaz carbonique.* Il a trouvé qu'en Egypte les dépôts formés dans les conduites de gaz carbonique provenant des fours à chaux ou encore dans les pompes qui aspirent ces gaz, sont formés de chlorures (55,30 de chlorure de potassium et 28,40 de chlorure de sodium %); en France, j'ai trouvé avec Vivien que ces dépôts sont constitués par du sulfate de potassium presque pur.

Le passage dans les laveurs à gaz n'enlève pas ces corps solubles et l'orateur montre en séance que de l'air chargé de chlorure d'ammonium peut traverser l'eau sans être complètement débarrassé du sel; la diffusion des gaz dans les bulles ne se produit pas assez rapidement.

M. Lindet dit que pour arriver à purifier convenablement le gaz carbonique, il faudrait le faire passer dans des appareils qui le divisent à l'extrême, comme par exemple, dans les colonnes à coke utilisées dans la fabrication de l'acide chlorhydrique.

M. Pellet a parlé incidemment de l'*Utilisation de l'acide carbonique pendant les carbonatations.* Des résultats cités par l'orateur, il résulte que la carbonatation des jus n'utilise guère que l'acide carbonique qui s'est dégagé de la pierre à chaux par calcination, on perd la quantité qui correspond au coke.

M. A. Besson a fait une communication sur la *Concentration des jus sucrés en présence de l'aluminium et de ses alliages.* Quand on concentre un jus de sucrerie plus ou moins chargé de sels de chaux, il se produit sur les parois du vase, un dépôt blanc qui s'oppose à la transmission de la chaleur et diminue ainsi le rendement des appareils d'évaporation.

Pour éviter la formation de ces dépôts, l'auteur ajoute au jus à concentrer, de l'aluminium ou un alliage à un état extrême de division, environ 1gr. par 100kg. Dans ces conditions, le dépôt ne se forme pas sur la surface de chauffe, et la rapidité de l'évaporation est

Digitized by Google

augmentée; il se produit aussi, paraît-il, une légère épuration probablement due à la formation de l'hydrogène naissant.

Le zinc et en général, les métaux de sa section, donnent les mêmes résultats, mais d'une façon beaucoup moins marquée pour des quantités équimoléculaires.

L'aluminium employé contient un peu d'autres métaux qui lui sont incorporés pour faciliter sa réduction en poudre et augmenter son action anti-incrustante; la composition des alliages est tenue secrète.

J'ai parlé ensuite du *Dosage des amides-acides dans les produits végétaux et en particulier dans la betterave et les produits de sucrerie et de distillerie.* Les végétaux, à certains stades de leur croissance, la betterave et probablement aussi d'autres plantes, pendant toute leur végétation, contiennent des amides-acides, asparagine et glutamine, qui sont facilement hydrolysés en donnant de l'ammoniaque et l'acide amidé correspondant; cette décomposition est réalisée par l'action des acides forts et des alcalis, lentement à froid, rapidement à chaud. C'est à cette réaction qu'est dû le dégagement d'ammoniaque qui se produit quand on chauffe à température modérée un extrait végétal avec une base forte. Pour doser ces corps, il suffit de traiter $50^{cc.}$ du liquide étendu de $50^{cc.}$ d'eau, par 2 à $5^{cc.}$ d'acide chlorhydrique et en chauffant au bain-marie bouillant pendant 1 à 3 heures; on dose ensuite par déplacement par la magnésie, l'ammoniaque formée pendant la réaction; on a ainsi l'azote correspondant à l'ammoniaque, et la moitié de l'azote des amides-acides. Comme on ne connaît pas de méthode exacte pour doser l'ammoniaque, on ne peut apprécier exactement la seconde portion de l'azote; pour les besoins de la sucrerie, il suffit de connaître la quantité d'azote qui peut se dégager d'un jus par le chauffage prolongé avec un alcali, c'est ce que je désigne sous le nom *d'azote ammonisable total.* J'ai appliqué cette méthode de recherche à l'étude des jus de sucrerie aux différents stades de la fabrication, et j'ai constaté que le dégagement d'ammoniaque qui se produit ne provient que des amides-acides; contrairement à ce qu'ont écrit certains auteurs, les matières albuminoïdes ne sont pas décomposées au point qu'une partie de leur azote se dégage sous forme d'ammoniaque. La masse cuite de premier jet contient encore des amides-acides non décomposés.

M. Silz donne lecture de deux mémoires de M. Zamaron; dans le premier, l'auteur décrit un mode de fabrication qu'il a appliqué, et qui comporte *l'emploi de très faibles quantités de chaux:* 0,9 à $1^{k.}$,2 par hectolitre de jus à la première carbonatation, et 0,3 à $0^{k.}$,4 à la seconde; les autres opérations ne subissent pas de modifications essentielles.

Le second mémoire traite de *l'influence du sous-acétate de plomb sur l'analyse optique.* L'auteur conclut, comme l'avait déjà fait Pellet, que le sous-acétate doit être remplacé par l'acétate neutre quand on se trouve en présence de sucres réducteurs, comme par exemple, dans les produits de cannes. Pour la décoloration, il faudrait préférer le chlorure de chaux au permanganate de potasse.

Les journées du 11 et 12 juillet ont été consacrées à des visites industrielles à Saint-Quentin et dans les environs.

Saint-Quentin, Juillet 1902.

ANALYSE DES SELS SODIQUES DES ACIDES SULFUREUX ET HYPOSULFUREUX

Par L. GESCHWIND et F. CLICQUES

Ingénieurs aux Etablissements Kuhlmann.

La méthode que nous avons décrite dans un fascicule précédent [1], à propos de l'analyse de l'hyposulfite de sodium, consiste, comme nous l'avons vu, à déterminer le titre d'iode sur une prise d'essai d'un volume V, puis, sur cette même prise d'essai, à titrer, à l'aide d'une liqueur de soude ou d'acide sulfurique, suivant le cas, en présence du méthylorange; enfin, sur une autre prise d'essai cette fois, et toujours en présence de méthylorange, nous disions de prendre le titre alcalimétrique.

Les trois titres ainsi obtenus permettent de calculer la teneur de l'échantillon en hyposulfite, sulfite et carbonate; on sait que ces deux derniers corps sont, avec le sulfate, les impuretés qu'il importe le plus de déterminer dans l'hyposulfite commercial ou dans les lessives industrielles.

1. *R. G. C.*, 1902, 5, 261.

Digitized by Google

Nous avons donné pour ce calcul les formules simples dont il faut se servir.

La méthode, telle que nous l'avons décrite, est rapide, commode et exacte. Les réactions sont nettes ; les virages faciles à saisir. Seul, le virage correspondant au titre NaOH après l'action de l'iode demande une certaine habitude pour être saisi avec exactitude.

Pour vérifier le degré de certitude que ce procédé peut donner, nous avons préparé synthétiquement une solution contenant des quantités rigoureusement déterminées des corps à doser.

Nous sommes partis pour cela d'un hyposulfite vendu comme *chimiquement pur* par une firme allemande et qui, malgré cela, contenait :

$S^2O^3Na^2,5H^2O$	99,820 %
CO^3Na^2	0,159

Le sulfite qui nous a servi renfermait :

SO^3Na^2	90,09 %
CO^3Na^2	1,64

Quant au carbonate, qui était du carbonate cristallisé chimiquement pur mais un peu effleuri, il contenait :

CO^3Na^2	39,27 %

Avec chacun de ces produits nous avons préparé une solution à 100gr. environ par litre. Ces solutions, analysées immédiatement après leur confection, renfermaient :

Solution I. (Hyposulfite.)

$S^2O^3Na^2,5H^2O$ par litre	103gr.
CO^3Na^2 par litre	0 ,159

Solution II. (Sulfite.)

SO^3Na^2 par litre	90gr.,09
CO^3Na^2 par litre	1 ,64

Solution III. (Carbonate.)

CO^3Na^2 par litre	41gr.,876

Avec ces liqueurs nous avons confectionné une solution mixte en prenant 20cc. de I ; 5cc. de II ; 5cc. de III et affleurant à 200cc..

Cette solution mixte renfermait par conséquent :

Hyposulfite de sodium	2gr.,06000	soit	10gr.,300	par litre.
Sulfite de sodium	0 ,45045	soit	2 ,252	—
Carbonate de sodium	0 ,22076	soit	1 ,103	—

Les 0gr.22076 de carbonate de sodium comprennent :

1° 0gr.,00318 apportés par l'hyposulfite ;
2° 0 ,00820 — le sulfite ;
3° 0 ,20938 — la solution de carbonate.

Nous avons alors opéré l'analyse en suivant notre méthode et en opérant sur des prises de 20cc. de cette solution.

Nous avons eu :

Titre d'iode	$T = 15^{cc.},6$	liqueur N/10.
Titre NaOH après titre d'iode	$t = 3$	—
Titre SO^4H^2	$\theta = 7,9$	—

En appliquant les formules que nous avons données, soit :

$$\text{Sulfite} \ldots = S = \frac{\theta + t}{1,5} \times 0^{gr.},0063$$

$$\text{Carbonate} \ldots = C = \left(\frac{\theta + t}{1,5} - t\right) 0,0053$$

$$\text{Hyposulfite} \ldots = H = \left(T - \frac{\theta + t}{1,5}\right) 0,0248$$

Il vient :

$$\text{Sulfite} \ldots S = \frac{7,9 + 3}{1,5} \times 0,0063 = 0^{gr.},0457$$

$$\text{Carbonate} \ldots C = \left(\frac{7,9 + 3}{1,5} - 3\right) 0,0053 = 0,0225$$

$$\text{Hyposulfite} \ldots H = \left(15,6 - \frac{7,9 + 3}{1,3}\right) 0,0243 = 0,2068$$

Digitized by Google

Nous avons donc :

Composition de la solution, par litre :

	Calculée.	Trouvée.	Différence.
Hyposulfite de sodium	10gr.,300	10gr.,340	0gr.,040
Sulfite de sodium	2 ,252	2 ,285	0 ,033
Carbonate de sodium	1 ,103	1 ,125	0 ,022

La composition déterminée expérimentalement correspond donc, aussi bien que possible, à la composition calculée. La méthode est donc exacte. Mais nous devons dire qu'elle ne l'est qu'autant que la quantité de carbonate contenue en solution n'est pas supérieure à celle qui est nécessaire pour saturer exactement l'acide iodhydrique formé par réaction de l'iode sur le sulfite. Autrement dit, la méthode est exacte à la condition que la liqueur ayant servi à la prise du titre d'iode soit acide ou neutre. Si elle est alcaline, les résultats sont faussés ; mais, nous allons voir comment on peut tourner la difficulté et rendre la méthode d'une application plus générale tout en la simplifiant.

Si, en effet, au lieu de prendre les trois titres sur deux prises d'essais différentes, nous les prenons sur une seule et même prise, en déterminant d'abord le titre alcalimétrique, puis le titre d'iode, puis le titre à la liqueur NaOH N/10, nous évitons tout d'abord une cause d'erreur puisque nous supprimons un jaugeage ; nous avons en outre l'avantage d'opérer sur une liqueur neutre au méthylorange puisque, du fait de la détermination du titre alcalimétrique, nous saturons le carbonate et la moitié de la base du sulfite en formant du bisulfite. La détermination du titre d'iode nous donnera donc constamment une liqueur acide et nous éviterons ainsi l'inconvénient signalé plus haut. Mais, dans ce cas, les formules que nous avons données ne sont plus applicables.

Si nous appelons :

T — le titre d'iode.
θ — le titre alcalimétrique.
t — le titre acidimétrique.
S — le sulfite.
C — le carbonate.
H — l'hyposulfite.

nous avons en effet :

$$T = S + H$$
$$\theta = \frac{S}{2} + C$$
$$t = S + \frac{S}{2}$$

Nous en tirons :

$$S = \frac{t}{1,5}$$
$$C = \theta - \frac{t}{3}$$
$$H = T - \frac{t}{1,5}$$

Pour contrôler les résultats donnés par cette nouvelle méthode simplifiée, nous l'avons appliquée à la solution que nous avons examinée tantôt ; nous avons eu :

Titre d'iode sur 20cc.	$T = 15^{cc.},6$	liqueur N/10
Titre alcalimétrique	$\theta = 7,9$	—
Titre acidimétrique	$t = 10,8$	—

Les formules nous donnent, pour les 20cc. :

Sulfite	$S = \frac{10,8}{1,5} \times$	0,0063 = 0gr.,04536	soit par litre	2gr.,2680
Carbonate	$C = \left(7,0 - \frac{10,8}{3}\right)$	0,0053 = 0 ,02279	—	1 ,1395
Hyposulfite	$H = \left(15,6 - \frac{10,8}{1,3}\right)$	0,0248 = 0 ,20584	—	10 ,292

En comparant aux résultats trouvés précédemment, il vient :

Composition de la liqueur, par litre :

	Calculée.	Trouvée (1re méthode).	Trouvée (méthode simplifiée).
Hyposulfite	10gr.,300	10gr.,340	10gr.,292
Sulfite	2 ,252	2 ,285	2 ,268
Carbonate	1 ,103	1 ,125	1 ,139

Dans un cas comme dans l'autre, les résultats concordent avec la composition vraie de la liqueur.

La Madeleine, Juillet 1902.

Digitized by Google

ÉTUDE SUR LA TAKA-DIASTASE

PAR MARCEL GUÉDRAS

Ingénieur Chimiste
Administrateur-délégué de la Société des Produits chimiques de l'Ancre

La thérapeutique à fait entrer dans la nomenclature déjà longue de la matière médicale, toute une série de corps connus sous le nom de ferments digestifs. Ces principaux ferments sont :

La diastase ;
La pepsine ;
La pancréatine ;

que l'art pharmaceutique emploie seuls ou mélangés en proportions déterminées suivant l'usage clinique.

La matière médicale américaine a substitué à la diastase du malt celle isolée du Koji par le chimiste japonais TAKAMINE et fabriquée industriellement par MM. PARKE, DAVIS et Co à Détroit (U. S. A.). Sans entrer dans des détails de fabrication, je viens simplement signaler aux lecteurs de la *Revue générale de Chimie pure et appliquée* l'activité de cet enzyme.

Le codex français dit qu'une partie de diastase doit tranformer 50 parties d'amidon ou de fécule de pomme de terre en sucre réducteur. Il est excessivement rare pour ne pas dire impossible de trouver dans le commerce de la diastase répondant à cette condition.

Le tableau suivant va démontrer l'exactitude de ce qui précède :

Nos	Provenance	Aspect physique	Solubilité K^2O	Amidon transformé
1	allemande	poudre blanche	peu soluble	1 partie en transforme 10
2	française	— —	—	1 — — 20
3	—	— jaune	soluble	1 — — 30
4	allemande	— blanche	peu soluble	1 — — 15
5	anglaise	— —	—	1 — — 15
6	française	— jaune	soluble	1 — — 29
7	—	— —	traces d'insolubilité	1 — — 12

on constate effectivement que ces échantillons sont loin de donner le résultat exigé.

L'échantillon no 1 a été filtré et l'examen microscopique du résidu insoluble m'a démontré que cette diastase était additionnée d'amidon. Dans quel but cette addition? Probablement afin de lui donner un plus bel aspect physique. Même constatation avec les échantillons 2-4 et 5.

L'altération de la force diastasique vient souvent du mode de fabrication, le contact trop prolongé de l'enzyme avec l'alcool employé pour le précipiter de la solution aqueuse diminue considérablement son action saccharifiante et parfois l'annule complètement, j'ai vérifié ce fait en opérant ainsi :

L'échantillon no 3, le plus actif, a été fractionné en quatre parties mises en dissolution dans l'eau puis précipitées par addition d'alcool.

Le soluté alcoolique avait 50°.

Après 6 heures de contact	l'activité est tombée de				30 à 27
— 12 —	—	—	—	—	30 à 18
— 18 —	—	—	—	—	30 à 15
— 24 —	—	l'activité est nulle			

La diastase du Koji (Taka-diastase) est une poudre légèrement jaune, très soluble dans l'eau et précipitée de sa solution aqueuse par addition d'alcool. Son activité au point de vue de la transformation de l'amidon en sucre réducteur donne des résultats remarquables :

0gr.,05 de taka-diastase transforment 5gr. d'amidon en sucre réducteur en dix minutes exactement.

73gr. d'amidon sont transformés en trois heures.

Ces résultats ont été confirmés par de nombreuses expériences, je ferai remarquer que la diastase du malt doit, d'après le codex, mettre six heures pour transformer 0gr.,10 d'amidon.

Les expériences ont porté sur la transformation de l'amidon dans des solutions neutres, acides et alcalines. En solution neutre j'ai obtenu pour une partie de taka-diastase la transformation de 30 parties de protéine et de fibrine en trois heures un quart, en solution acide celle de 29,7 et en solution alcaline 22,9.

Digitized by Google

En portant l'expérience sur de l'albumine d'œufs coagulée la dissolution est de 27,7 à 30,8 fois son poids, suivant la nature du milieu ; cette dissolution est complète en six heures.

L'analyse de cet enzyme donne la composition suivante:

Eau	13,46
Matières albuminoïdes	22,80
— minérales	16,22
— organiques non azotées	45,52
	100,00

Si on fait une rapide comparaison entre la diastase du malt et la diastase du Koji tout est en faveur de ce dernier enzyme que l'on doit considérer comme un puissant agent thérapeutique.

Il est surtout intéressant de remarquer qu'il agit dans les trois milieux : acide, alcalin et neutre.

Dans le phénomène de la digestion il viendra aider puissamment le pouvoir de la ptyaline qui diminue dès l'apparition de l'acidité apportée par le suc gastrique.

Heilly, le 2 Mai 1902.

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES ET RÉACTIONS DE L'ADRÉNALINE

PAR MARCEL GUÉDRAS

Ingénieur Chimiste
Administrateur-délégué de la Société des Produits chimiques de l'Ancre

---

La matière médicale américaine emploie sous le nom d'adrénaline, la leucomaïne de la glande suprarénale comme succédané de la cocaïne, en Angleterre on consomme une assez grande quantité de ce produit et on commence en France à en faire l'application clinique.

Cette leucomaïne a été extraite de la glande suprarénale par TAKAMINE qui en a fait connaître les propriétés cliniques en 1901 dans *The therapeutic Gazette of New-York* (avril 1901).

Laissant de côté la question clinique, je vais examiner les propriétés chimiques et les réactions de cette leucomaïne.

L'adrénaline que j'ai eu à examiner avait été fabriquée d'après les données de TAKAMINE, par MM. PARKE, DAVIS & C° de Détroit (Michigan), U. S. A. Elle se présente sous la forme d'une substance cristalline, blanche, de faible densité.

La forme cristalline varie suivant la nature des solutions mises en cristallisation ; on trouve cinq formes spéciales :

1° En sphères rayées d'un axe à l'autre ;
2° En feuilles de laurier;
3° En rhomboèdres agglomérés;
4° En très fines aiguilles ;
5° En prismes.

La saveur est légèrement amère et laisse sur la langue une sensation de torpeur.

A l'état sec, l'adrénaline est très stable, chauffée elle devient brune vers 205° puis fond en se décomposant et se boursouflant vers 207°. Sa dissolution dans l'eau froide est difficile à exécuter. 1 partie pour 600 H^2O. A chaud, elle est beaucoup plus soluble, mais abandonne des cristaux par refroidissement.

Sa réaction est alcaline (tournesol et phénolphtaléine), elle exige pour sa neutralisation $27^{gr.},38$ H^2SO^4 pour $100^{gr.}$

Au contact de l'oxygène de l'air, la solution aqueuse d'adrénaline, qui fraîchement préparée est incolore, devient rose puis rouge et finalement brune.

Elle est soluble dans les alcalis et les acides, sauf dans l'ammoniaque et les carbonates alcalins.

Le soluté aqueux d'adrénaline additionné de chlorure ferrique, prend une coloration émeraude qui par addition d'alcali caustique devient pourpre puis rouge carmin. Les acides forts nuisent à cette réaction en la limitant à une simple coloration jaunâtre. En solution aqueuse l'adrénaline réduit énergiquement les sels d'argent et d'or.

Digitized by Google

Les agents employés ordinairement comme réactifs des alcaloïdes : iodure de mercure et de potassium, acide picrique, acide tannique, acide phosphomolybdique, chlorure mercurique, bichromate de potasse, chlorure de platine, sont sans action sur l'adrénaline.

Avec les acides, elle forme des sels qui cristallisent difficilement, on obtient ainsi le chlorhydrate, le sulfate et le benzoate.

En évaporant la solution sur l'acide sulfurique on arrive à obtenir les sels cristallisés, souvent on n'obtient qu'une masse brune et déliquescente à l'air.

Comme certaines leucomaïnes, elle forme des sels doubles avec le chlorure de sodium, et sous cette forme de chlorure double et de sodium en solution à 1 : 1000, cette leucomaïne est d'un usage pratique pour les cliniciens.

Heilly, le 25 Mai 1902.

L'ALCOOL TRICHLOROBUTYLIQUE

PAR MARCEL GUÉDRAS

Ingénieur-Chimiste
Adjoint-délégué de la Société des Produits Chimiques de l'Ancre.

Cet alcool qui présente au point de vue thérapeutique des propriétés anesthésiques très étendues, et qui est certainement appelé à devenir un succédané de la cocaïne comme anesthésique local, est connu en Amérique et en Angleterre sous le nom de chlorétone ou d'acétone chloroforme.

La formule de l'alcool trichlorobutylique est :

$$\begin{array}{c} CH^3 \\ | \\ CCl^3 - C - OH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

On l'obtient en faisant tomber, goutte à goutte, un soluté de potasse caustique sur un mélange à poids égaux de chloroforme et d'acétone. De ce mélange on l'isole par distillation dans un courant de vapeur d'eau après avoir éliminé le chloroforme et l'acétone.

$$KOH + CHCl^3 + C^3H^6O = C^3H^6CCl^3(OH) + KOH.$$

L'alcool trichlorobutylique ainsi obtenu est en petits cristaux blancs possédant une odeur camphrée caractéristique.

Si par fusion on le débarrasse de toute trace d'eau, l'odeur camphrée s'accentue.

L'alcool trichlorobutylique est insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante, le chloroforme, l'acétone, l'alcool absolu, l'éther, la benzine, l'acide acétique glacial.

L'acide sulfurique le décompose. En général les acides et les alcalis sont sans action sur lui. L'alcool trichlorobutylique fond à 80-81° C ; libéré de toute trace d'eau son point de fusion est 96-97°, il entre en ébullition, en sublimant, à 167°. Au point de vue physiologique cet alcool est très intéressant, comme je le disais au début de ce travail, il possède des propriétés anesthésiques et hypnotiques dont l'action se limite au système nerveux central comme tous les anesthésiques et hypnotiques de la série des acides gras, mais avec cette différence qu'il n'a pas d'action déprimante sur le système circulatoire.

Heilly, le 24 Juillet 1902.

L'ÉCLAIRAGE DES WAGONS DE CHEMINS DE FER A L'ACÉTYLÈNE

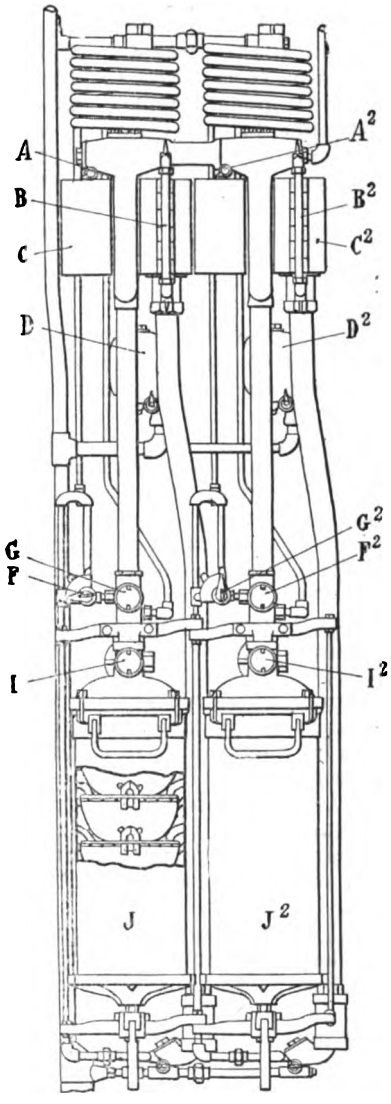
PAR MAURICE H. PIGNET

Plusieurs compagnies de chemins de fer des Etats-Unis ont adopté l'acétylène pour l'éclairage de leurs wagons, et ont reconnu que ce mode d'éclairage présentait une supériorité réelle lorsque les appareils, servant à la production et à la distribution du gaz, étaient de construction convenable.

Digitized by Google

Le système que nous entreprenons de décrire aujourd'hui et qui porte le nom de « *Adlake Acetylene Car Lighting System* » présente entre autres caractéristiques importantes, celle d'assurer un éclairage uniforme de toutes les parties du wagon, tout en étant d'un aspect plutôt élégant. Ce résultat est dû uniquement à l'intensité de l'éclairage qui permet l'emploi de globes en verre opaline, en verre de couleur, ou dépoli qui servent à adoucir la lumière ; il est en outre facilité par le peu d'espace qu'exige la flamme.

L'effet obtenu à l'aide de cet éclairage peut être comparé à l'effet produit par les plafonds lumineux. L'appareil destiné à l'éclairage des trains est simple et peu volumineux. Le générateur représenté ci-contre constitue toute l'installation exigée pour l'éclairage d'un wagon ordinaire.



Chaque appareil comprend deux générateurs indépendants, chaque générateur possédant une cartouche génératrice distincte. Chacune de ces cartouches renferme six paniers métalliques superposés. Le panier supérieur est pourvu d'un couvercle perforé, le fond de chacun des autres paniers étant muni d'une plaque perforée analogue. Cette plaque perforée sert de distributeur d'eau qu'elle répand uniformément sur toute la surface du carbure, tout en servant à retenir le contenu de chaque panier pendant le transport de la cartouche d'une place à une autre.

L'appareil en question est pourvu d'un dispositif de bloquage pour chaque générateur, ce dispositif servant à empêcher de retirer les cartouches génératrices J et J² avant la fermeture préalable des robinets de gaz G-G² I-I². Ces robinets ne peuvent être ouverts après que la cartouche génératrice a été enlevée ; ils ne peuvent être ouverts qu'après qu'une nouvelle cartouche a été mise en place dans l'appareil.

Dans chaque appareil, un réservoir d'eau principal est placé au-dessus des réservoirs auxiliaires C et C² et possède une capacité suffisante pour pouvoir remplir ces derniers trois ou quatre fois. Le réservoir principal s'emplit de la toiture du wagon au moyen de conduits ordinaires. Le petit tuyau placé à l'angle supérieur de droite de l'appareil sert à remplir les réservoirs C et C².

Chaque cartouche génératrice est pourvue d'un réservoir d'eau particulier dont la capacité est proportionnée exactement à la quantité de carbure contenue dans la cartouche ; c'est-à-dire que chaque kilogramme de carbure exigeant pour sa décomposition une quantité déterminée d'eau, chaque réservoir est de dimension suffisante pour contenir cette quantité d'eau et même davantage à seule fin d'inonder le panier à carbure et assurer la décomposition complète de tout le carbure qui y est contenu. Chaque réservoir est pourvu d'un niveau d'eau B et B² qui sert à indiquer la quantité d'eau qu'il contient. Ce niveau indique également quelle est celle des cartouches qui fonctionne et quel est le degré qu'a atteint la production du gaz dans celle-ci.

Le niveau présente six graduations correspondant au nombre de paniers que comporte la cartouche génératrice et les espaces laissés entre ces graduations indiquent la quantité d'eau qui est nécessaire pour décomposer convenablement le carbure contenu dans chaque panier.

Les réservoirs d'eau C et C² sont pourvus de petits clapets A et A². L'eau s'écoule des réservoirs C et C² dans les cartouches génératrices J et J² par les grands tuyaux, représentés au centre et du côté droit du dessin raccordés à la base des réservoirs, et par le petit tuyau relié à l'extrémité inférieure du grand tuyau immédiatement au-dessus de la cartouche génératrice. Ce petit tuyau monte à gauche de la cartouche jusqu'aux robinets à trois voies F et F² de chaque générateur ; ces robinets sont pourvus d'une aiguille indicatrice et d'une plaque portant respectivement les numéros 1, 2 et 3. Les robinets à trois voies placés sur 1 ou sur 3 permettent le passage de l'eau en travers de la base de la boucle ou au-dessus du sommet de celle-ci.

Digitized by Google

Les colonnes d'eau du petit et du grand tuyaux qui viennent d'être mentionnés sont équilibrées, soit à la base soit au sommet de la boucle, suivant la position des robinets à trois voies F et F^2. C'est ainsi que si le robinet à trois voies F, de la section gauche du générateur, est au n° 1, le générateur de gaz est soumis à la pression d'une colonne d'eau égale au poids d'une colonne comprise entre le réservoir C et la base de la boucle. Cette pression équivaut à une pression de 500 grammes environ. Si le robinet F^2, à droite du générateur, est sur 3, le poids de la colonne d'eau est supposé s'exercer du sommet de la boucle (l'eau des deux tuyaux d'alimentation étant équilibrée à cet endroit) au centre du réservoir auxiliaire C^2.

La pression du gaz qui règne dans les cartouches génératrices J et J^2 étant égale, puisque le gaz produit dans la cartouche J s'élève par le tuyau principal du gaz, représenté comme allant directement du centre du générateur à la tête venue de fonte disposée au-dessus du réservoir C^2 pour passer par le tuyau de raccord et descendre par le tuyau principal menant dans la cartouche J^2, la colonne d'eau la plus lourde pourrait vaincre la résistance du gaz et provoquerait la production du gaz d'abord dans la cartouche J jusqu'à épuisement complet du carbure dans celle-ci. Ceci fait, ce serait au tour de la cartouche J^2.

Les condenseurs et les serpentins sont représentés comme étant disposés à la partie supérieure. Ils sont destinés à débarrasser le gaz de toute humidité et empêcher celle-ci de pénétrer dans la tuyauterie et de l'obstruer pendant la gelée. Ils servent en outre à éliminer toutes les impuretés qui auraient pu se mélanger au gaz pendant sa fabrication. Ces organes sont superposés pour ramener à la cartouche les impuretés qui peuvent être ainsi éliminées avec les résidus du carbure lors du nettoyage de la cartouche.

Le gazomètre est placé sous le wagon de la même manière que les autres récipients à gaz employés actuellement pour l'éclairage des wagons et sa capacité a été calculée en prévision de la surproduction ou de la génération due à l'humidité qui subsiste dans un panier après que l'arrivée de l'eau a été interrompue. La surproduction peut porter dans ce gazomètre la pression à 3 ou 4 kilogs environ. Dans le cas où cette pression viendrait à atteindre 6 kilogs, elle suffirait pour ouvrir une soupape d'échappement disposée à la base du grand tuyau représenté comme débouchant à la base de l'appareil ; cette soupape se soulève et permet à l'excès de gaz de monter par ce tuyau dans les réservoirs d'eau C et C^2. On place dans ces réservoirs un petit tuyau dont la partie supérieure est située au-dessus du niveau le plus élevé que peut atteindre l'eau dans ces réservoirs, et qui communique avec les tuyaux menant aux registres D et D^2. Le gaz pénétrant dans ce tuyau traverse les registres D et D^2 pour arriver dans le tuyau d'échappement qui débouche au-dessus de la toiture du wagon et laisse s'échapper le gaz à l'air libre. Le gazomètre est en outre établi pour pouvoir contenir une quantité de gaz suffisante pour permettre de remédier aux petites irrégularités qui pourraient se produire dans la fabrication du gaz, lorque les becs sont allumés, en maintenant uniforme le débit de ces becs. Un régulateur de pression est placé sous le wagon dans le but d'assurer à tous les becs allumés une pression uniforme ; ce régulateur a été du reste spécialement construit en vue de l'éclairage à l'acétylène.

Les appareils d'éclairage employés avec ce système ont été spécialement établis en vue de leur application pour l'éclairage à l'acétylène et aussi pour rehausser la décoration intérieure des wagons. Ils sont munis de globes en verre transparent ou dépoli ; le verre dépoli est cependant adopté de préférence parce qu'il supprime les ombres et assure une diffusion parfaite des rayons lumineux.

Une autre caractéristique très importante de ce système consiste dans l'emploi de cartouches à fermeture hermétique. Supposons, par exemple, que le contenu des deux cartouches en fonction soit reconnu insuffisant à la production de la quantité de gaz nécessaire, une nouvelle cartouche peut être substituée à celle qui est épuisée, sans exercer pour cela aucune influence sur l'éclairage. Ces cartouches génératrices de réserve peuvent être conservées dans le train ou prises à certains points du parcours. La production est basée sur la consommation puisque l'arrivée de l'eau est réglée par la pression du gaz et que, par conséquent, la production de gaz cesse dès que les becs sont fermés. Aucun danger d'incendie n'est à redouter en cas de collision puisque l'eau, étant au-dessus du carbure, s'écoule sans pouvoir atteindre le carbure qui se trouve convenablement protégé par le récipient clos dans lequel il est renfermé ; par conséquent, il ne peut plus y avoir aucune production.

Digitized by Google

LA PROTECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

Nous avons pensé intéresser tous les lecteurs de la *Revue générale de Chimie pure et appliquée* en réunissant en une suite d'articles les récents décrets et leurs commentaires qui viennent d'amener en France une transformation profonde des lois concernant la propriété industrielle.

Loi portant modification de divers articles de la loi du 5 juillet 1844 sur les brevets d'invention.

Le Sénat et la Chambre des Députés ont adopté,

Le Président de la République promulgue la loi dont la teneur suit :

Art. 1er. — Les articles 11, 24 et 32 de la loi du 5 juillet 1844, ce dernier déjà modifié par la loi du 31 mai 1856, sont modifiés et complétés comme il suit;

Art. 11. — Les brevets dont la demande aura été régulièrement formée seront délivrés sans examen préalable, aux risques et périls des demandeurs, et sans garantie soit de la réalité, de la nouveauté ou du mérite de l'invention, soit de la fidélité ou de l'exactitude de la description.

Un arrêté du Ministre, constatant la régularité de la demande, sera délivré au demandeur et constituera le brevet d'invention.

A cet arrêté sera joint un exemplaire imprimé de la description et des dessins mentionnés dans l'article 24, après que la conformité avec l'expédition originale en aura été reconnue et établie au besoin.

La première expédition des brevets sera délivrée sans frais.

Toute expédition ultérieure, demandée par le breveté ou ses ayants cause, donnera lieu au payement d'une taxe de 25 francs.

Les frais de dessin, s'il y a lieu, demeureront à la charge de l'impétrant.

La délivrance n'aura lieu qu'un an après le jour du dépôt de la demande, si ladite demande renferme une réquisition expresse à cet effet.

Le bénéfice de la disposition qui précède ne pourra être réclamé par ceux qui auraient déjà profité des délais de priorité accordés par des traités de réciprocité, notamment par l'article 4 de la convention internationale pour la protection de la propriété industrielle du 20 mars 1883.

Art. 24. — Les descriptions et dessins de tous les brevets d'invention et certificats d'addition seront publiés *in extenso*, par fascicules séparés, dans leur ordre d'enregistrement.

Cette publication, relativement aux descriptions et dessins des brevets, pour la délivrance desquels aura été requis le délai d'un an prévu par l'article 11, n'aura lieu qu'après l'expiration de ce délai.

Il sera, en outre, publié un catalogue des brevets d'invention délivrés.

Un arrêté du Ministre du Commerce et de l'Industrie déterminera : 1° les conditions de forme, dimensions et rédaction que devront présenter les descriptions et dessins ainsi que les prix de vente des fascicules imprimés et les conditions de publication du catalogue; 2° les conditions à remplir par ceux qui, ayant déposé une demande de brevet en France et désirant déposer à l'étranger des demandes analogues avant la délivrance du brevet français, voudront obtenir une copie officielle des documents afférents à leur demande en France. Toute expédition de cette nature donnera lieu au payement d'une taxe de 25 francs; les frais de dessin, s'il y a lieu, seront à la charge de l'impétrant.

Art. 32. — Sera déchu de tous ses droits :

1° Le breveté qui n'aura pas acquitté son annuité avant le commencement de chacune des années de la durée de son brevet.

L'intéressé aura toutefois un délai de trois mois au plus pour effectuer valablement le payement de son annuité, mais il devra verser, en outre, une taxe supplémentaire de 5 francs, s'il effectue le payement dans le premier mois, de 10 francs, s'il effectue le payement dans le second mois; et de 15 francs, s'il effectue le payement dans le troisième mois.

Cette taxe supplémentaire devra être acquittée en même temps que l'annuité en retard;

2° Le breveté qui n'aura pas mis en exploitation sa découverte ou invention, en France, dans le délai de deux ans, à dater du jour de la signature du brevet, ou qui aura cessé de l'exploiter pendant deux années consécutives, à moins que, dans l'un ou l'autre cas, il ne justifie des causes de son inaction;

3° Le breveté qui aura introduit en France des objets fabriqués en pays étranger et semblables à ceux qui sont garantis par son brevet.

Digitized by Google

Néanmoins, le Ministre du Commerce et de l'Industrie pourra autoriser l'introduction :

1° Des modèles de machines;

2° Des objets fabriqués à l'étranger, destinés à des expositions publiques ou à des essais faits avec l'assentiment du Gouvernement.

Art. 2. — Seront publiés conformément aux prescriptions de l'article 24 précité, les descriptions et les dessins des brevets d'invention et certificats d'addition qui auront été demandés depuis le 1er janvier 1902.

La présente loi, délibérée et adoptée par le Sénat et par la Chambre des Députés, sera exécutée comme loi de l'Etat.

Fait à Paris, le 7 avril 1902.

Loi portant approbation de l'acte additionnel signé à Bruxelles, le 14 décembre 1900, en vue de modifier la convention du 20 mars 1883, relative à la protection internationale de la propriété industrielle ainsi que le protocole de clôture annexé à cette convention.

Le Sénat et la Chambre des Députés ont adopté,

Le Président de la République promulgue la loi dont la teneur suit :

Article unique. — Le Président de la République est autorisé à ratifier et, s'il y a lieu, à faire exécuter l'acte additionnel signé à Bruxelles, le 14 décembre 1900, en vue de modifier la convention du 20 mars 1883, relative à la protection internationale de la propriété industrielle ainsi que le protocole de clôture annexé à cette convention.

Une copie authentique de l'acte additionnel du 14 décembre 1900 demeurera annexée à la présente loi[1].

La présente loi, délibérée et adoptée par le Sénat et par la Chambre des Députés, sera exécutée comme loi de l'Etat.

Fait à Paris, le 15 avril 1902.

ARRÊTÉ

relatif aux demandes, descriptions et dessins, à la délivrance et à l'impression des Brevets d'invention.

Le Ministre du Commerce, de l'Industrie, des Postes et des Télégraphes,

Vu la loi du 7 avril 1902, modifiant les articles 11, 24 et 32 de la loi du 5 juillet 1844;

Vu l'avis de la Commission technique de l'Office national des Brevets d'invention et des Marques de fabrique, en date du 17 avril 1902;

Vu l'avis de la Chambre de commerce de Paris, en date du 23 avril 1902;

Vu l'avis du Conseil d'administration du Conservatoire national des Arts et Métiers, en date du 23 avril 1902.

Arrête :

Article premier. — L'Office déjà institué au Conservatoire national des Arts et Métiers et virtuellement destiné à centraliser les services relatifs aux brevets d'invention, aux dessins et modèles industriels et aux marques de fabrique ou de commerce, s'appellera désormais Office national de la Propriété industrielle.

Art. 2. — 1. Les descriptions annexées aux demandes de brevets d'invention et de certificats d'addition, conformément aux articles 5 et 16 de la loi du 5 juillet 1844, seront rédigées correctement, en langue française, aussi brièvement que possible, sans longueurs ni répétitions inutiles. Elles seront terminées par un résumé succinct des points caractéristiques de l'invention. Elles seront écrites à l'encre ou imprimées en caractères nets et lisibles, sur un papier de format uniforme, de 33 centimètres sur 21 centimètres, avec une marge de 4 centimètres Le duplicata ne devra être écrit ou imprimé que sur le recto de la feuille.

2. Les inscriptions ne devront pas dépasser cinq cents lignes de cinquante lettres chacune, sauf dans les cas exceptionnels où la nécessité de l'excédent serait reconnue par la Commission technique de l'Office national de la propriété industrielle.

3. Afin d'en assurer l'authenticité, les divers feuillets de la description, solidement réunis, seront numérotés en chiffres arabes, du premier au dernier inclusivement, et chacun d'eux sera paraphé dans le bas. Les renvois en marge devront également être paraphés et leur nombre certifié à la fin de la description. Il en sera fait de même pour les mots ajoutés en renvoi ou en interligne.

1. Le texte de l'acte additionnel et du protocole de clôture sera publié avec le décret de promulgation.

Digitized by Google

4. Aucun dessin ne devra figurer dans le texte ni en marge des descriptions.

Art. 3. — 1. Les dessins seront exécutés, sans grattage ni surcharge, sur des feuilles de papier ayant les dimensions suivantes : 33 centimètres sur 21 centimètres ou 42 centimètres, avec une marge intérieure de 2 centimètres, de sorte que le dessin soit compris dans un cadre de 29 centimètres sur 17 centimètres ou 29 centimètres sur 38 centimètres. Ce cadre devra être constitué par un trait unique de un demi-millimètre d'épaisseur environ.

2. Dans le cas où il serait impossible de représenter l'objet de l'invention par des figures pouvant tenir dans un cadre de 29 sur 38 centimètres, le demandeur aura la faculté de subdiviser une même figure en plusieurs parties, dont chacune sera dessinée sur une feuille ayant les dimensions ci-dessus déterminées; la section des figures sera indiquée par des lignes de raccordement munies de lettres de références.

3. Les figures seront numérotées sans interruption de la première à la dernière, à l'aide de chiffres arabes ou romains.

4. Si les planches sont numérotées, les chiffres seront placés en dehors du cadre; mais en tout cas, la description ne devra se référer qu'aux figures sans jamais mentionner les planches.

5. Le duplicata sera tracé à l'encre, en traits réguliers, pleins, continus ou pointillés, et parfaitement noirs, sur papier bristol ou autre papier complètement blanc, fort et lisse, permettant la reproduction par un procédé dérivé de la photographie; aucunes teintes, ombres ou lavis ne devront être apposés; ils seront remplacés, si cela est nécessaire, par des hachures très régulières, suffisamment espacées et accentuées pour se prêter à la réduction visée par l'alinéa 8 ci-après.

6. L'original pourra être exécuté sur toile ou sur papier et porter des teintes.

7. Les dessins annexés à une demande de brevet ou de certificat d'addition ne pourront comprendre plus de dix feuilles du grand ou du petit format, sauf dans les cas exceptionnels où la nécessité de l'excédent serait reconnue par la Commission technique de l'Office national de la propriété industrielle.

8. L'échelle employée sera suffisamment grande, toutefois sans exagération, de façon qu'il soit possible de reconnaître exactement l'objet de l'invention sur une reproduction réduite aux deux tiers de la grandeur des dessins.

9. Les dessins ne contiendront aucune légende ou indication, timbre, signature ou mention d'aucune sorte, autre que le numéro des figures et les lettres (majuscules ou minuscules) ou chiffres de référence, dont la hauteur sera de 3 à 8 millimètres. On ne devra employer que des caractères latins et grecs. Les lettres ou chiffres de référence, qui devront être très correctement tracés, pourront être pourvus d'un exposant.

10. Les diverses figures, séparées les unes des autres par un espace de un centimètre au moins devront être disposées de façon que le dessin puisse toujours être lu dans le sens de la hauteur de 33 centimètres, ainsi que les lettres, chiffres et indications de la figure.

11. Les légendes, reconnues indispensables par les demandeurs pour l'intelligence de leurs dessins, seront placées dans le corps de la description. A titre d'exception, il est néanmoins permis de faire figurer certaines mentions sur les dessins, quand elles sont indispensables pour en faciliter la compréhension, telles que « eau, gaz, vapeur, ouvert, fermé, ligne de terre, etc. », mais aucune indication ne devra être écrite en langue étrangère.

12. La signature du demandeur ou de son mandataire sera placée en dehors du cadre et au dos de la planche.

13. Les dessins seront remis, lors du dépôt, à plat, entre deux feuilles de carton fort, de manière à être exempts de plis ou de cassures.

Art. 4. — 1. Il ne sera pas reçu de gravure sur bois ni de représentation de l'invention autre que les dessins préparés de la manière décrite plus haut, à moins qu'elles ne soient de nature à se prêter à la reproduction par un procédé dérivé de la photographie.

2. Toutefois, il est bien entendu que les demandeurs auront toujours le droit de déposer, conformément aux articles 5 et 23 combinés de la loi du 5 juillet 1844, les échantillons ou modèles qui seraient nécessaires pour l'intelligence de leurs descriptions.

Art. 5. — L'original et le duplicata de la description et des dessins seront signés par les demandeurs ou leurs mandataires. Dans l'un et l'autre cas, le nom du demandeur devra y être mentionné d'une façon très lisible. Le duplicata sera, en outre, sous la responsabilité des signataires, certifié conforme à l'original.

Art. 6. — 1. Le libellé du titre du brevet devra être aussi court que possible et n'indiquer, en termes précis, que l'objet de l'invention, conformément au paragraphe 3 de l'article 6 de loi du 5 juillet 1844.

2. Le demandeur aura la faculté d'indiquer, dans sa demande, le groupe et la classe du catalogue dans lesquels il estime que son brevet doit être inscrit; s'il est indispensable de placer l'invention dans plusieurs groupes ou classes, le demandeur pourra en désigner

Digitized by Google

deux ou trois au plus; ces indications ne constitueront, en tout cas, que de simples renseignements que l'Office national de la Propriété industrielle pourra suivre ou modifier.

Art. 7. — 1. La demande de brevet d'invention ou de certificat d'addition devra être datée et indiquer, outre leurs noms et prénoms, la nationalité des demandeurs et le pays dans lequel ils résident au moment du dépôt, si ce pays est différent de celui de leur nationalité.

2. Le bordereau des pièces annexées à la demande devra mentionner le nombre des pages de la description et le nombre des planches de dessin déposées.

3. La demande, la description et les dessins annexés, le bordereau des pièces seront déposés dans une enveloppe fermée; une copie du bordereau sera reproduite sur l'enveloppe.

Art. 8. — Aucune demande de brevet d'invention ou de certificat d'addition ne pourra être rejetée comme irrégulière du chef des prescriptions du présent arrêté notamment au point de vue de la rédaction de la description et de l'établissement des dessins, qu'après un avis conforme de la Commission technique de l'Office national de la Propriété industrielle, le demandeur ou son mandataire préalablement entendu en ses explications ou dûment appelé devant ladite Commission.

Art. 9. — Toute demande de brevet ou de certificat d'addition pourra être retirée par son auteur, s'il le réclame par écrit, dans un délai de deux mois à partir du jour du dépôt; les pièces déposées lui seront restituées, ainsi que la taxe versée. Aucune requête de cette nature ne sera acceptée après l'expiration de ce délai de deux mois, même si elle concerne une demande présentée dans les conditions de l'article 11 ci-après.

Art. 10. — 1. Lorsque la demande d'un brevet aura été reconnue régulière, ce brevet sera délivré par un arrêté du Ministre du Commerce et de l'Industrie, constatant la régularité de ladite demande. Dès que l'arrêté aura été rendu, il en sera donné avis aux demandeurs par l'Office national de la Propriété industrielle, qui transmettra en même temps les pièces à l'Imprimerie nationale pour qu'elles soient imprimées, conformément à l'article 24 de la loi du 5 juillet 1844, modifiée par la loi du 7 avril 1902. Cet avis contiendra l'indication de la date de l'arrêté et du numéro donné au brevet. Il sera procédé de même pour les certificats d'addition.

2. Lorsque la description et les dessins du brevet ou certificat d'addition seront imprimés, une ampliation de l'arrêté ministériel précité, à laquelle sera annexé un exemplaire imprimé de la description et des dessins déposés, sera expédiée au demandeur; à partir du jour de cette expédition, la description et les dessins imprimés pourront être consultés à l'Office national de la Propriété industrielle, conformément à l'article 23 de la loi du 5 juillet 1844.

3. Le titulaire du brevet aura un délai de trois mois, à dater de la remise de cette ampliation, pour signaler à l'Office national de la Propriété industrielle, les erreurs ou inexactitudes qui auraient pu se produire dans l'impression de sa description ou de ses dessins; passé ce délai, aucune réclamation ne sera admise.

Art. 11. — Quand le demandeur voudra que la délivrance de son brevet d'invention ou de son certificat d'addition n'ait lieu qu'un an après le jour du dépôt de sa demande, conformément au paragraphe 7 de la loi du 5 juillet 1844, modifiée par la loi du 7 avril 1902, cette réquisition devra être formulée d'une façon expresse et formelle dans la demande; elle devra, en outre, être reproduite sur l'enveloppe visée par le troisième alinéa de l'article 7 du présent arrêté et signée par le demandeur ou son mandataire.

Art. 12. — Si, avant la publication de son brevet ou certificat d'addition, le demandeur désire obtenir une copie officielle de la description déposée par lui, il devra en faire la demande sur papier timbré et produire, en même temps, un récépissé constatant le versement de la taxe de 25 francs fixée par la loi.

Les frais de dessin, s'il y a lieu, seront à la charge de l'impétrant.

Art. 13. — Le prix de vente de chaque fascicule imprimé des descriptions et dessins des brevets d'invention et certificats d'addition est fixé à un franc.

Art. 14. — Les présentes dispositions seront applicables aux demandes de brevets d'invention dont le dépôt sera effectué à partir de ce jour, sauf en ce qui concerne les restrictions relatives à l'étendue des descriptions et au nombre des planches de dessin, qui ne deviendront obligatoires qu'à partir du 1er octobre 1902.

DISPOSITIONS TRANSITOIRES.

Art. 15. — 1. Jusqu'au 1er janvier 1903, et par mesure provisoire, les descriptions et les dessins qui ne seraient point exécutés dans les conditions prescrites par le présent arrêté, seront renvoyés au demandeur avec invitation d'avoir à fournir de nouvelles pièces régulières dans le délai d'un mois.

Digitized by Google

2. Il ne pourra être apporté aux descriptions et dessins aucune modification qui serait de nature à augmenter l'étendue et la portée des inventions.

3. Un exemplaire, conservé par l'Office national de la Propriété industrielle, servira à vérifier la concordance entre les documents successivement produits.

4. Dans le cas où le déposant ne répondrait pas audit avis dans le délai imparti, la demande de brevet d'invention ou de certificat d'addition sera rejetée conformément à l'article 12 de la loi du 5 juillet 1844.

5. En cas de nécessité justifiée, le délai accordé au déposant pourra être augmenté sur sa demande.

Art. 16. — L'arrêté ministériel du 3 septembre 1901 est abrogé, sous la réserve de l'application de la disposition finale de l'article 14 du présent arrêté.

Art. 17. — Le Directeur de l'Office national de la Propriété industrielle est chargé d'assurer l'exécution du présent arrêté.

Fait à Paris, le 31 mai 1902.

(*A suivre.*)

BIBLIOGRAPHIE

CHIMIE ET PHYSIQUE THÉORIQUES

Leçons de physique (compléments), à l'usage des élèves de première-sciences, des aspirants aux baccalauréats d'ordre scientifique et des candidats aux écoles du gouvernement; J. Basin, professeur agrégé au lycée de Lille. T. III, 2e fascicule. In-16, p. 393 à 704, avec fig. Bar-le-Duc, imp. Comte-Jacquet. Paris, lib. Nony et Cie. (1902.)

Installation du Laboratoire de physique biologique de l'Ecole de médecine et de pharmacie de Clermont-Ferrand; le docteur Mally, chargé du cours de physique biologique. In-8, 16 p. avec fig. Montluçon, imp. du Centre médical. (1902.)

Cours élémentaire de Chimie. Métaux; Chimie organique; A. Joly, ancien professeur à la Faculté des sciences de Paris et à l'Ecole normale supérieure, et R. Lespieau, professeur au collège Chaptal. 4e édition, entièrement refondue et mise à jour. In-16, 568 p. avec 157 fig. et 1 planche. Paris, imp. Lahure; lib. Hachette et Cie. 5 fr. (22 mai 1902.)

Sur la constitution chimique de l'acide tartrique; le professeur Arnaud. In-8, 12 p. Paris, Imprimerie Nationale. (22 mai 1902.)

Les Chromates de bismuth; Nouveau procédé de dosage volumétrique du bismuth; Oxyiodures de bismuth; Présence du bismuth dans l'antimoine (thèse); Paul Godfrin, pharmacien de 1re classe. In-8, 51 p. Blois, Grande Imprimerie. Paris, lib. Naud. (1902.)

Notions de Chimie générale, à l'usage des candidats aux baccalauréats d'ordre scientifique et aux écoles du gouvernement; P. Revoy, agrégé des sciences physiques, professeur au lycée de Limoges. In-18 jésus, 196 p. avec fig. Bar-le-Duc, imp. Comte-Jacquet. Paris, lib. Nony et Cie. (1902.)

CHIMIE ET PHYSIQUE INDUSTRIELLES

Congrès (quatrième) international de Chimie appliquée, tenu à Paris du 23 au 28 juillet 1900. Compte rendu *in extenso;* M. Henri Moissan, président du Congrès, et M. François Dupont, secrétaire général. T. Ier: Séance générale d'ouverture; Travaux des sections I, II, III et IV. In-8, 627 p. Compiègne, imp. Lefèvre. Paris, 156, boulevard de Magenta. (1902.)

Exposition universelle internationale de 1900.

Les Bouilleurs de cru contre l'alcool industriel. Réponse à « Cent millions de fraude », de M. Paul Taquet; C. d'Hangest. Petit in-8, 31 p. Montluçon, imp. Herbin. (1902.)

L'Electricité en agriculture. (Machines dynamo-électriques; Dynamos à courants continus et alternatifs; Installations électriques; Applications à l'électricité); L. Fontaine, professeur à l'Ecole pratique d'agriculture des Faurelles. In-8, 134 p. avec 127 fig. Montpellier, imp. Serre et Roumégous; lib. Coulet et fils. Paris, lib. Masson et Cie. 2 fr. 50. (1901.)

Nouveau traité de mécanique agricole, VI.

L'Hydraulique agricole et les moteurs hydrauliques; L. Fontaine, professeur à l'Ecole pratique d'agriculture des Faurelles. In-8, 145 p. avec 80 fig. Montpellier, imp. Serre et Roumégous; lib. Coulet et

Digitized by Google

fils. Paris, lib. Masson et Cie. 2 fr. 50. (1901.)

Nouveau traité de mécanique agricole, V.

Les Machines à vapeur employées en agriculture; L. Fontaine, professeur à l'Ecole pratique d'agriculture des Faurelles. In-8, 231 p. avec 195 fig. Montpellier, imp. Serre et Roumégous; lib. Coulet et fils. Paris, lib. Masson et Cie. 3 fr. 50. (1900.)

Nouveau traité de mécanique agricole, II.

Les Moteurs à gaz employés en agriculture; L. Fontaine, professeur à l'Ecole pratique d'agriculture des Faurelles. In-8, 118 p. avec 73 fig Montpellier, imp. Serre et Roumégous; lib. Coulet et fils. Paris, lib. Masson et Cie. 2 fr. (1900.)

Nouveau traité de mécanique agricole, III.

Les Moteurs à vent employés en agriculture; L. Fontaine, professeur à l'Ecole pratique d'agriculture des Faurelles. In-8, 72 p. avec 57 fig. Montpellier, imp. Serre et Roumégous; lib. Coulet et fils. Paris, lib. Masson et Cie. 1 fr. 25. (1900.)

Nouveau traité de mécanique agricole, IV.

Contribution à l'étude des alliages d'aluminium (thèse); Léon Guillet, docteur ès sciences physiques, ingénieur des Arts et Manufactures, professeur de technologie chimique au Collège libre des sciences sociales. In-4, 53 p. et 6 pl. Paris, imp. Renouard. (17 mai 1902)

L'Origine des phosphates de chaux de la Somme; Henri Lasne, ingénieur-chimiste E. C. P. Grand in-8, 104 p. avec planches et photogravures hors texte. Paris, Bernard et Cie, imp.-édit. (10 mai 1901.)

Les Explosifs; Auguste Perret, licencié ès sciences. In-16, 160 p. avec fig. Paris, Bernard et Cie, imp.-édit. 1 fr. 50. (12 mai 1902.)

Petite Encyclopédie pratique de Chimie industrielle, n° 25.

Etude pratique sur les différents systèmes d'éclairage (gaz, acétylène, pétrole, alcool, électricité); J. Defays et H. Pittet, ingénieurs civils. In-16, 171 p. Saint-Amand, imp. Bussière. Paris, lib. Gauthier-Villars; lib. Masson et Cie. (S. M.)

Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire (section de l'ingénieur, n° 299 A).

Méthodes d'analyse des Laboratoires d'aciéries Thomas à l'usage du personnel des chimistes et des manipulateurs; Albert Wencélius, chef de laboratoire aux établissements de Neuves-Maisons de la Compagnie des Forges de Châtillon. In-16, viii-119 p. avec fig. Laval, imp. Barnéoud et Cie. Paris, lib. Béranger. (1902.)

Traité pratique d'électricité industrielle (unités et mesures; piles et machines électriques; éclairage électrique; transmission électrique de l'énergie; galvanoplastie et électro-métallurgie; téléphonie); E. Cadiat, ingénieur des Arts et Manufactures, et L. Dubost, ancien élève de l'Ecole polytechnique. 6e édition. Grand in-8, ii-737 p. avec 291 fig. Evreux, imp. Hérissey. Paris, lib. Béranger. (1902.)

De la présence normale d'acide salicylique dans diverses substances alimentaires d'origine végétale; causes d'erreurs qui peuvent en résulter dans les expertises légales (thèse); Albert Desmoulière, docteur en pharmacie. In-8, 87 p. Poitiers, Société française d'imp. et de lib. Paris, lib. de la même maison. (1902.)

Sur les principes de la mécanique rationnelle; C. de Freycinet, de l'Institut. In-8, viii-170 p. Paris, imp. et lib. Gauthier-Villars. 4 fr. (26 mai 1902.)

La Machine à vapeur; Aimé Witz, docteur ès sciences, ingénieur des Arts et Manufactures. 2e édition, revue et augmentée. (Machines types Watt, Hornsby, Chaligny, Bonjour, Satre, etc.; machines à grande vitesse; machines demi-fixes; machines locomobiles; machines rotatives et turbo-moteurs). In-18 jésus, vii-396 p. avec 117 fig. Corbeil, imp. Crété. Paris, lib. J.-Baillière et fils. (1902.)

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF.

Digitized by Google

LA PROTECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE[1]

CIRCULAIRE.

Concernant l'application de l'arrêté du 31 mai 1902, relatif aux demandes, descriptions et dessins, à la délivrance et à l'impression des Brevets d'invention.

Paris, le 31 Mai 1902.

Monsieur le Préfet,

La loi qui régit les brevets d'invention remonte au 5 juillet 1844. Les principes qu'elle a consacrés ont résisté jusqu'ici aux attaques de la critique ; mais, depuis un demi-siècle, l'industrie a subi tant de transformations et fait de si grands progrès qu'il était devenu indispensable de reviser quelques-unes des dispositions que cette loi renferme. Tel est l'objet de la loi du 7 avril 1902, qui a été promulguée au *Journal officiel* du 9 avril 1902[2]. Elle ne constitue pas une refonte générale de notre législation, mais elle réalise les améliorations qui s'imposaient avec le plus d'urgence, puisque ce sont celles dont les intéressés réclamaient le plus vivement l'adoption.

La loi nouvelle, qui a modifié les articles 11, 24 et 32 de la loi de 1844, impose à l'Administration l'obligation de publier intégralement, par fascicules séparés et immédiatement après leur délivrance, les descriptions et les dessins annexés aux demandes de brevets d'invention et de certificats d'addition.

Comme correctif à l'application de cette règle générale, elle laisse au breveté la faculté de demander que son brevet ne soit délivré et, par conséquent, publié qu'un an après le jour du dépôt de sa demande.

Elle lui donne aussi le moyen d'obtenir un délai de faveur pour le payement de la taxe annuelle, lui permettant ainsi d'éviter la déchéance.

Ces dispositions principales, pour produire leur plein et entier effet, ont, d'ailleurs, amené le législateur à adopter d'autres améliorations subsidiaires, dans le but de donner, tout à la fois, une satisfaction plus complète aux intéressés et une plus grande facilité à l'administration compétente pour l'application de la loi.

Il m'a paru utile de vous donner sur l'économie de la loi nouvelle quelques détails qui vous permettent d'en assurer l'exécution, en ce qui vous concerne et de fournir, le cas échéant, aux intéressés les explications dont ils pourraient avoir besoin.

La loi du 9 juillet 1901, qui a constitué, au Conservatoire national des Arts et Métiers, l'Office national des Brevets d'invention et des Marques de fabrique, avait ouvert au budget le crédit nécessaire pour assurer l'impression *in extenso* des brevets, dans les conditions fixées par l'article 24 de la loi du 5 juillet 1844, c'est-à-dire après le payement de la seconde annuité. C'était là une première réforme; elle ne répondait pas à tous les desiderata. Les imperfections du système étaient multiples.

L'Office national ne pouvait signaler à l'attention du public les découvertes protégées qu'un an après la prise du brevet.

On ne publiait pas les brevets dont la deuxième annuité n'était pas payée, alors que ce versement n'est pas toujours le critérium de la valeur ou du mérite d'une invention. En effet, le non-payement d'une annuité n'implique pas nécessairement abandon volontaire d'une invention ; de plus, il peut y avoir intérêt à publier, même à titre de renseignement, des brevets tombés dans le domaine public ; cela est si vrai qu'avant la loi de 1844, la publication n'avait lieu qu'au moment de l'expiration du privilège.

Pour connaître les descriptions et les dessins annexés à des brevets récemment délivrés, il fallait en prendre connaissance dans les bureaux de l'Office national; les documents ainsi communiqués au public, malgré les précautions prises et les prescriptions imposées pour cette consultation, se détérioraient ; ils pouvaient être altérés dans un sens favorable ou défavorable au breveté ; ils pouvaient même disparaître.

Pour se procurer le texte authentique et complet d'un brevet ancien ou même d'un brevet nouveau dont la seconde annuité n'avait pas été payée (et il y en a 50 °/₀, soit plus de 6.000 par an, qui ne résistent pas à cette épreuve), il était nécessaire de s'en faire délivrer une expédition manuscrite, moyennant le versement d'une taxe de 25 francs.

Les frais d'exécution des dessins étaient, en outre, à la charge de l'intéressé et lorsque les planches étaient nombreuses, les frais ne laissaient pas que d'être assez onéreux.

1. Pour la première partie de cet article, voyez *R. G. C.*, 1902, 5, 299.
2. Cette loi a été publiée dans le n° 16 de la *R. G. C.*

Digitized by Google

La publication *in extenso* de tous les brevets d'invention sans distinction, aussitôt après leur délivrance, pouvait seule faire disparaître les inconvénients que présentait un pareil système. Cette publication était d'autant plus nécessaire en France, que les brevets y sont délivrés sans examen préalable et que l'Administration ne peut, dès lors, signaler aux intéressés les antériorités qui pourraient leur être opposées. Ceux-ci ne peuvent compter que sur leurs recherches personnelles ; il importait de les leur faciliter.

Cette réforme était réclamée par les Chambres de commerce, par les Chambres syndicales et les groupements syndicaux et par les associations qui s'intéressent à la protection de la propriété industrielle. Elle était depuis longtemps réalisée dans les pays étrangers. C'est un fait accompli, en France, depuis la loi du 7 avril 1902. Dorénavant, tous les brevets d'invention seront imprimés intégralement dès leur délivrance, par fascicules séparés comprenant chacun sa description et ses dessins, et ils seront mis, moyennant la modique somme de un franc à la disposition de tous. C'est, d'ailleurs, un exemplaire imprimé qui sera remis à l'inventeur avec une expédition de l'arrêté ministériel qui constitue son titre. Les industriels et les inventeurs pourront ainsi suivre, jour par jour, la transformation des industries auxquelles ils s'intéressent et se rendre aisément compte des droits antérieurement acquis auxquels ils peuvent se heurter ; nous avons la confiance que cette réforme ne pourra que contribuer, dans une large mesure, au développement de l'industrie nationale.

L'article 2 de la loi du 7 avril 1902 s'est borné à assigner à la publication des brevets une date de départ normale, en portant qu'elle commencerait en même temps que la délivrance des brevets demandés à partir du 1er janvier 1902.

J'ai dit qu'un correctif avait été apporté à l'application de cette règle générale; le législateur a prescrit que les brevets d'invention seraient publiés aussitôt après la délivrance, mais il n'a pas voulu que cette publication pût se faire contre la volonté de l'inventeur. C'est que la publication immédiate des brevets d'invention peut présenter un inconvénient qu'il était indispensable de prévenir. L'inventeur n'arrive jamais à la perfection du premier coup. Et dès qu'il a trouvé le principe de son invention, il tient à s'en réserver le monopole par un brevet.

Mais, en même temps, par l'effet de la publication à peu près immédiate, il dévoile sa découverte et risque fort de s'en voir dépouiller. De sorte qu'il est placé dans cette alternative dangereuse : ou ne pas prendre de brevet tant que l'invention n'est qu'ébauchée, ce qui permettra peut-être à un autre, venu plus tard, de le devancer; ou prendre hâtivement un brevet, en divulguant ainsi prématurément une idée que ses concurrents pourront mettre à profit, en mettant en œuvre d'autres moyens.

L'inconvénient du système est encore plus grave, quand il s'agit des inventions spéciales à l'agriculture ou aux industries qui en dérivent (distilleries, sucreries, féculeries, etc.). Les découvertes de cette espèce ne commencent à prendre corps qu'après un essai fait en petit, pendant une « campagne », c'est-à-dire pendant le temps relativement court, trois mois environ, pendant lequel durent les gros travaux agricoles ou fonctionnent les usines d'alcool, de sucre, de fécule, etc. Avant d'être précisées et mises au point, ces inventions demandent encore à subir un nouvel essai, cette fois en grand, et pendant la campagne suivante, qui ne commence, au minimum, que douze mois après la première. Cette situation est d'autant plus digne d'intérêt que les inventeurs de cette catégorie, et ils sont nombreux, luttent contre une concurrence étrangère redoutable, et qu'en somme, s'ils sont insuffisamment protégés, c'est au grand détriment de l'agriculture, force vive du pays.

D'autre part, divers pays refusent encore de délivrer un brevet pour une invention déjà publiée. L'inventeur français, dont l'invention aurait été imprimée, pourrait ainsi voir opposer, dans ces pays, une fin de non-recevoir à sa demande de brevet, à cause d'une publication effectuée en vertu de la loi française.

Pour donner toute sécurité aux inventeurs qui seraient dans ces cas, la loi du 7 avril 1902 a ajouté à la loi du 5 juillet 1844 deux dispositions en vertu desquelles la délivrance, comme la publication du brevet, n'aura lieu qu'un an après le jour du dépôt de la demande, si ladite demande renferme une réquisition expresse à cet effet.

Mais il ne fallait pas que les avantages de ces dispositions puissent se cumuler avec ceux de l'article 4 de la Convention internationale du 20 mars 1883, aux termes duquel l'inventeur, qui prend un brevet dans l'un des Etats signataires de la Convention, a un délai de six mois (qui bientôt sera porté à un an, voyez p. 312 Conférence de Bruxelles) pour prendre, à l'exclusion de tous autres, le même brevet dans les autres Etats. Il n'était pas possible d'admettre qu'un inventeur qui a pris dans un pays unioniste un brevet, dont la délivrance, dans les Etats à examen préalable, n'est souvent effectuée qu'après un long délai, pût, après avoir bénéficié du premier délai d'un an fixé par la Convention, et pendant lequel la divulgation de sa découverte a été souvent retardée, demander que la délivrance du brevet français fût encore ajournée d'un an, ce qui aurait porté à deux ans la durée du secret de l'invention, au détriment de l'industrie nationale. C'est pour

Digitized by Google

cette raison que la loi du 7 avril 1902 a décidé que le bénéfice de l'ajournement ne pourra être réclamé par ceux qui auraient déjà profité des délais de priorité accordés par des traités de réciprocité, notamment par l'article 4 de la Convention internationale pour la protection de la propriété industrielle du 20 mars 1883.

Une autre réforme, non moins importante pour les inventeurs, est celle qui résulte de la modification de l'article 32 de la loi du 5 juillet 1844. Aux termes de cet article, le breveté qui n'effectuait pas le payement de son annuité à échéance fixe, était, *ipso facto*, déchu de tous ses droits. Cette disposition, il faut bien le reconnaître, était d'une rigueur draconienne. La déchéance du brevet avait lieu, de plein droit, par le seul fait du retard. Le juge se bornait à le constater; le breveté ne pouvait être relevé de la déchéance par le payement ultérieur de la taxe. La maladie de l'inventeur n'était pas une excuse; sa folie, son décès n'étaient pas considérés comme constituant un cas de force majeure. La conséquence était que des gens sans scrupules étaient à la piste de la moindre négligence, de la moindre défaillance de l'inventeur, afin de le dépouiller de ce qui était légitimement sa propriété et de contrefaire ses produits à l'abri de toute poursuite.

Un pareil état de choses ne pouvait durer plus longtemps. Aussi la loi du 7 avril 1902 accorde-t-elle à l'inventeur, moyennant une légère surtaxe, un délai de trois mois pour acquitter son annuité en retard; de la sorte, le breveté se trouvera maintenu dans tous les droits que lui confère son titre et dont il se trouvait naguère dépouillé. On voit ainsi disparaître ce qui pouvait être considéré comme une iniquité. En réalisant cette réforme si favorable aux inventeurs, le Gouvernement de la République a conscience de s'être inspiré des intérêts généraux de notre industrie.

S'il est exact que c'est l'initiative individuelle qui a contribué le plus largement à l'essor de la production nationale, c'est, par contre, le devoir des pouvoirs publics de seconder ses efforts. On ne saurait trop encourager ceux qui, par un labeur incessant, cherchent à conquérir sur la nature, au profit de l'humanité, des produits industriels jusqu'alors inconnus, à perfectionner ceux qui sont déjà en sa possession, ou à utiliser des forces nouvelles pour augmenter son bien-être et favoriser son essor vers un état meilleur. Aussi bien, si les intérêts particuliers des inventeurs sont dignes de la sollicitude du Gouvernement de la République, on ne doit pas oublier qu'ils se confondent avec les intérêts les plus vivaces du pays tout entier.

Il me reste à vous donner quelques explications au sujet de l'arrêté dont vous avez trouvé le texte ci-dessus[1] et que j'ai pris en exécution du paragraphe 4 de l'article 24 de la loi du 5 juillet 1884, modifiée par celle du 7 avril 1902, et qui est ainsi conçu :

« Un arrêté du Ministre du Commerce et de l'Industrie déterminera : 1° les conditions « de forme; dimensions et rédaction que devront présenter les descriptions et dessins « ainsi que les prix de vente des fascicules imprimés et les conditions de publication du « catalogue; 2° les conditions à remplir par ceux qui, ayant déposé une demande de brevet « en France et désirant déposer à l'étranger des demandes analogues avant la délivrance « du brevet français, voudront obtenir une copie officielle des documents afférents à leur « demande en France. Toute expédition de cette nature donnera lieu au payement d'une « taxe de 25 francs; les frais de dessins, s'il y a lieu, seront à la charge de l'impétrant. »

La loi du 9 juillet 1901, qui a institué le nouveau service qui prend aujourd'hui la dénomination d'Office national de la Propriété industrielle portait déjà dans son article 7, que les dessins produits à l'appui des demandes de brevets d'invention et de certificats d'addition seraient établis dans un format et à une échelle qui devraient être déterminés par le Ministre du Commerce, et, en exécution de ces dispositions, j'avais pris, le 3 septembre 1901, un arrêté dont je vous ai envoyé le texte annexé à la circulaire du 10 du même mois, et que l'Administration avait préparé en s'inspirant, d'une part, de ce qui s'est fait dans les pays où sont publiés des brevets d'invention, de l'autre, des résolutions qui avaient été adoptées, dans ce même ordre d'idées, par les Congrès internationaux.

Le nouvel arrêté reproduit la plus grande partie des prescriptions de l'arrêté du 3 septembre, en leur donnant les développements que comportent les dispositions beaucoup plus précises de l'article 24 nouveau de la loi du 5 juillet 1844.

La plupart des dispositions que renferme cet arrêté s'expliquent d'elles-mêmes et se passent de commentaires. Il est, cependant, quelques articles au sujet desquels je crois utile de vous fournir quelques explications.

Art 1er. — Et tout d'abord, il m'a paru nécessaire, d'accord avec la Chambre de commerce de Paris, de restituer à l'Office institué au Conservatoire national des Arts et Métiers, et qui est destiné à centraliser les services relatifs aux brevets d'invention, aux dessins et modèles industriels et aux marques de fabrique ou de commerce, le titre d'Office national de la Propriété industrielle, qui est consacré par un long usage et conforme aux accords

1. Voyez l'arrêté, *in extenso*, dans *R. G. C.*, 1902, 5, 300.

Digitized by Google

diplomatiques signés par la France. Toutes les communications que vous aurez à me faire parvenir au sujet des brevets d'invention, devront donc être envoyées désormais à l'adresse ci-après : Monsieur le Ministre du Commerce, de l'Industrie, des Postes et des Télégraphes, Office national de la Propriété industrielle, au Conservatoire national des Arts et Métiers, 292, rue Saint-Martin, à Paris, IIIe arrondissement.

Art. 2. — L'article 2 ne règle pas seulement, comme la disposition correspondante de l'arrêté du 3 septembre 1901, les conditions de « forme » auxquelles doivent satisfaire les descriptions. Il détermine de plus, les conditions de « rédaction » dans les termes suivants :

« Les descriptions... seront rédigées correctement, en langue française, aussi brièvement que possible, sans longueurs ni répétitions inutiles. Elles seront terminées par un « résumé succinct des points caractéristiques de l'invention. »

Se trouvent ainsi prohibées les descriptions qui seraient libellées en termes incompréhensibles, ou peu clairs et qui, si elles étaient admises, pourraient être arguées de nullité en vertu de l'article 30, 6°, de la loi du 5 juillet 1844.

Les prescriptions qui concernent la correction, la brièveté des descriptions annexées aux demandes de brevets et de certificats d'addition et le résumé succinct des points caractéristiques de l'invention, ne sont pas seulement conformes aux meilleurs exemples que nous offrent les législations étrangères, elles sont encore dictées par l'intérêt bien entendu des inventeurs, comme aussi par le juste souci de mettre la publication intégrale et officielle qui aura lieu désormais, en France, à la hauteur des publications analogues des autres pays.

Le même article fixe l'étendue maxima que les descriptions ne devront point dépasser, et cette étendue a été calculée, d'après les données de l'expérience, de manière à suffire dans l'immense majorité, sinon dans la totalité des cas. Cette limitation aura l'avantage de couper court, plus sûrement que ne sauraient le faire les prescriptions générales sur la brièveté, aux descriptions prolixes que présentent parfois les demandeurs et qui constituent de l'avis unanime, un criant abus. Cette règle, d'ailleurs, comporte une exception, et cette exception, en raison des termes précis de sa définition et du contrôle de la Commission technique de l'Office national de la Propriété industrielle, est de nature à donner à tous les intérêts une complète garantie.

Art. 3. — La plus grande partie des dispositions de l'article 3 se passent de commentaires. Je n'insisterai que sur les deux points suivants :

L'arrêté du 3 septembre 1901 renfermait la disposition suivante : « L'échelle indiquée sera tracée d'après le système métrique » Plusieurs raisons militaient en faveur de la suppression de cette clause. D'abord, l'obligation de se conformer au système métrique est inscrite dans l'article 6 de la loi du 5 juillet 1844, et le rappel de cette obligation n'offre ici aucun intérêt, l'emploi des désignations et des mesures propres au système métrique étant devenu courant et universel en France. D'autre part, la pratique a révélé l'impossibilité matérielle où se trouvent souvent les inventeurs d'indiquer une échelle, les figures des diverses planches, et quelquefois même les figures d'une même planche, pouvant comporter des échelles très différentes. Enfin, la reproduction photographique des dessins entraînera forcément la réduction, et cette réduction elle-même aura pour effet inévitable de modifier les mesures afférentes auxdits dessins et d'en fausser les échelles initiales. Si bien que ces dernières ne pourront être, sous peine d'inexactitude, reproduites dans les exemplaires imprimés. A ces divers points de vue, le mieux était assurément de dispenser les demandeurs de toute indication d'échelle métrique.

Mais une dispense n'est pas une prohibition, et l'inventeur aura toujours la faculté d'avoir une ou plusieurs échelles sur ses dessins, s'il le juge nécessaire; mais il devra s'abstenir, dans ce cas, de toute désignation d'échelle écrite, comme : au 1/10e par exemple et s'en tenir exclusivement à la représentation de la figure ordinaire d'une règle divisée.

Le dernier alinéa de l'article 2 de l'arrêté du 3 septembre 1901 accordait aux demandeurs la faculté de déposer leurs dessins, à leur choix, soit à plat, soit enroulés sur des cylindres. Or, l'expérience a démontré les inconvénients que présente au point de vue de la conservation des dessins, le second mode de procéder. Il est nécessaire que les dessins soient déposés à plat, entre deux feuilles de carton fort. D'où la disposition du treizième et dernier alinéa de l'article 3.

Art. 4. — Cet article ne comporte pas d'explications.

Art. 5. — L'obligation pour le demandeur ou son mandataire, de signer l'original et le duplicata de la description et des dessins est déjà formulée par l'article 6 de la loi du 5 juillet 1844. Mais, il a paru bon, en raison de son importance, de la rappeler ici.

En exigeant que le duplicata soit certifié conforme à l'original, sous la responsabilité des signataires, l'article 5 aura pour effet d'appeler l'attention du demandeur sur la nécessité de l'identité des deux exemplaires, et il y aura ainsi d'autant plus de chances pour que toute différence soit évitée, que, au cas contraire, les frais de réimpression devraient être mis à la charge du demandeur.

Digitized by Google

Art. 6. — Cet article s'explique de lui-même; il n'est d'ailleurs, que le commentaire et le développement nécessaire du texte de la loi.

Art. 7. — En exigeant que la demande, la description et les dessins annexés et enfin le bordereau des pièces soient déposés dans une enveloppe fermée, cet article n'innove point, mais il prescrit, de plus, « qu'une copie du bordereau soit reproduite sur l'enveloppe ». Cette disposition, empruntée à l'article 3 de la loi du 25 mai 1791, aura l'avantage de révéler immédiatement le contenu de l'enveloppe et d'éviter, par là même, des tâtonnements, des pertes de temps, des erreurs. Les préfectures, en particulier, pourront ainsi reconnaître, à première vue, que telle ou telle demande est irrégulière et la faire rectifier en conséquence.

Pour atteindre ce but et éviter, par là, bien des correspondances administratives inutiles, il sera nécessaire de communiquer le texte de l'arrêté au demandeur, en le mettant en demeure de déclarer s'il s'y est rigoureusement conformé, article par article. Sans doute, il sera toujours libre de ne pas rouvrir le pli cacheté contenant sa demande et les pièces y annexées pour les modifier sauf à voir sa demande rejetée, mais, les renseignements qui lui seront donnés par l'Administration suffiront à lui faire comprendre qu'en ne se conformant pas à ses indications, il s'exposerait à tomber sous le coup de l'article 12 de la loi du 5 juillet 1844, qui porte que toute demande, dans laquelle n'auraient pas été observées les formalités prescrites par les numéros 2 et 3 de l'article 5 et par l'article 6 de la loi du 5 juillet 1844, sera rejetée.

Il conviendra de rappeler aux intéressés que le pli cacheté déposé par eux doit renfermer les pièces ci-après :

La requête (demande du brevet adressée au Ministre du Commerce);
Le ou les dessins (s'il en est besoin) original et duplicata ;
La description de la découverte (original et duplicata);
Le bordereau des pièces déposées.

Le titre de l'invention, qui doit être aussi clair, aussi exact et aussi bref que possible, doit être reproduit très exactement sur les pièces suivantes :

La requête;
Le pouvoir (s'il y en a);
La description;
Le procès-verbal;
Le récépissé.

Le demandeur devra être avisé que la moindre variante entre les titres inscrits sur ces diverses pièces peut exiger une assez longue procédure de rectification, entraînant sa comparution à la Préfecture, et de longs retards dans la délivrance du brevet. Pour le récépissé seulement, il est toléré que le titre soit abrégé, mais cette abréviation doit conserver tout ce qu'il y a de caractéristique dans le titre.

La signature de l'inventeur ou de son mandataire (s'il y a lieu) doit se trouver sur les pièces ci-après :

La requête;
Le pouvoir (s'il y en a un);
La description (original et duplicata);
Le ou les dessins (original et duplicata).

Comme une signature peut ne pas être très lisible, il est nécessaire que toutes les pièces signées portent les nom et prénoms du demandeur écrits très distinctement.

Sur la description, c'est au bas de ce document, et avant la signature, que le nom et l'adresse du demandeur ou de son mandataire doivent être très correctement inscrits.

Pour les dessins, il importe de se conformer rigoureusement aux prescriptions impératives de l'article 3 de l'arrêté; aucune légende ou explication, timbre, signature, mention d'aucune sorte, ne doit se trouver dans l'intérieur du cadre; la signature et le nom doivent être hors du cadre ou au dos; de plus, en tête de chaque planche, et en dehors du cadre, l'inventeur doit mentionner très lisiblement, à gauche, les mots : « Brevet n°... », destinés à l'indication ultérieure du numéro de délivrance qui sera apposée par les soins de l'Office; puis, au milieu, son nom; enfin, à droite, s'il juge cette dernière mention utile, le numéro d'ordre de chaque planche.

La requête doit avoir la forme d'une lettre adressée au Ministre du Commerce, indiquant le titre de l'invention et la durée pour laquelle le brevet est demandé; elle ne doit contenir aucunes restrictions ou réserves autres que celle qui est autorisée par l'article 11 de la loi du 7 avril 1902, relative à la réquisition de non-délivrance avant le délai d'un an.

Au contraire de la requête, la description ne comporte pas la forme épistolaire. Elle doit avoir le caractère d'une notice, autant que possible impersonnelle, débutant par le titre du brevet et abordant immédiatement la description proprement dite, sans autre

Digitized by Google

préambule que celui qui serait nécessaire à l'intelligence de l'invention. La description doit être suffisante pour l'exécution de l'invention et indiquer, d'une manière complète et loyale, les véritables moyens de l'inventeur. Tout autre développement doit être proscrit.

A la fin de la description doit se trouver le résumé de l'invention, lorsque celle-ci le comporte, aussi bref que possible, sans redites, c'est-à-dire sans qu'aucune partie d'un article du résumé soit reproduite dans d'autres articles de ce résumé.

Quant au bordereau, il doit énumérer toutes les pièces contenues dans le pli cacheté.

Toutes ces prescriptions impératives devront être rappelées aux intéressés, au moment du dépôt de leurs demandes de brevets, en leur signalant les graves conséquences que pourrait entraîner pour eux l'inobservation du règlement. Ces instructions, si elles sont ponctuellement suivies par votre Préfecture, auront, je n'en doute pas, pour résultat de simplifier la procédure administrative et d'apporter une grande rapidité dans la délivrance des brevets d'invention.

Je vous laisse le soin d'apprécier s'il n'y aurait pas intérêt, pour votre Préfecture, à faire imprimer et à remettre aux inventeurs une notice leur rappelant les formalités auxquelles ils doivent se conformer, s'ils ne veulent pas s'exposer à un rejet.

Art. 8. — Ainsi que je l'ai indiqué, la loi modificative du 7 avril 1902 porte qu'un arrêté ministériel déterminera les conditions de forme, dimensions et rédaction que devront présenter les descriptions et dessins. Ces conditions sont réglées par les articles 2 à 7.

Mais, quelle devait être la sanction des prescriptions édictées par ces articles, plus spécialement en ce qui concerne l'étendue et le libellé des descriptions et des dessins? Jusqu'où irait le droit de contrôle de l'Office national de la Propriété industrielle?

Préoccupé de sauvegarder les intérêts des inventeurs et de les mettre à l'abri de mesures arbitraires, j'ai pensé que le seul moyen de concilier toutes les exigences dans une matière aussi délicate, était de spécifier que le droit de rejet pour cause de non-conformité avec les prescriptions de l'arrêté ne pourrait être exercé que sur un avis conforme de la Commission technique de l'Office, ledit avis lui-même ne devant être donné qu'après que le demandeur ou son mandataire aura été préalablement entendu en ses explications ou, du moins, dûment appelé à les fournir.

Art. 9. — Cette disposition a pour objet de régler la faculté de retrait *que l'Administration a toujours* accordée aux demandeurs. La loi du 5 juillet 1844, de même que la loi modificative du 7 avril 1902, est muette à cet égard et n'octroie au demandeur d'un brevet d'invention ou d'un certificat d'addition aucun droit: ni le droit de retirer la demande par lui déposée, ni le droit de réclamer la restitution de la taxe de 100 ou de 20 francs, par lui versée lors du dépôt. Il n'y a donc jamais eu dans le passé et il ne saurait y avoir dans l'avenir, de la part de l'Administration, à ce point de vue, qu'une simple tolérance.

Cela posé, il restait à déterminer le temps pendant lequel pourra s'exercer la faculté de retrait. La Commission technique de l'Office national de la Propriété industrielle a pensé qu'il convenait de fixer ce délai à deux mois. D'une part, en effet, ce temps sera suffisant pour permettre au demandeur de prendre une résolution définitive, et, d'autre part, il importe de ne pas perdre de vue que la *publication n'aura lieu*, ainsi que je l'expliquerai sous l'article suivant, qu'après l'expiration d'un autre délai de deux mois.

La limitation à deux mois de la faculté de retirer une demande de brevet ou de certificat d'addition et de la faculté consécutive de se faire rembourser le montant de la taxe de 100 ou de 20 francs, versée par le demandeur, ne comporte, d'ailleurs, aucune exception. Alors même qu'il s'agirait d'une demande de brevet ou de certificat qui, selon le désir formellement exprimé par le demandeur, ne devrait être délivré et publié qu'un an après le jour du dépôt, le délai du retrait ne saurait excéder deux mois.

Art. 10. — La délivrance des brevets d'invention et certificats d'addition comportera désormais deux phases distinctes, savoir : la délivrance proprement dite, et la remise au demandeur des pièces constitutives de son titre.

A l'expiration du délai de deux mois concédé à l'inventeur pour retirer sa demande, si celle-ci a été maintenue, et si elle a été reconnue régulière, le brevet ou certificat sera délivré par un arrêté ministériel. Et aussitôt après, l'Office national fera en même temps deux choses : d'une part, il avisera le demandeur de la délivrance, en lui indiquant la date de délivrance et le numéro de son brevet; d'autre part, il enverra les pièces à l'impression.

Après l'impression de la description et des dessins, qui exigera une durée moyenne de deux mois, l'Office national remettra au demandeur, par l'intermédiaire de la Préfecture qui a reçu le dépôt, une ampliation de l'arrêté de délivrance et, en même temps, un exemplaire imprimé de sa description et de ses dessins.

C'est seulement à dater du jour de l'expédition au demandeur de l'ampliation de l'arrêté de délivrance, que les descriptions et dessins seront mis à la disposition du public, à l'Office national.

Digitized by Google

C'est également du jour de la remise au demandeur de l'ampliation de l'arrêté de délivrance que partira le délai à lui accordé par le dernier alinéa pour signaler à l'Office national les erreurs ou inexactitudes qui auraient pu se produire dans l'impression de sa description et de ses dessins. Ce délai sera de trois mois. Il donnera donc, par son étendue, toute garantie aux brevetés.

Art. 11. — Aux termes du septième alinéa du nouvel article 11 de la loi du 5 juillet 1844, la délivrance n'aura lieu qu'un an après le jour du dépôt de la demande, si ladite demande renferme une réquisition expresse à cet effet.

Le demandeur qui aura revendiqué le bénéfice de cette disposition pourra-t-il, à un moment quelconque, se raviser et réclamer la délivrance immédiate de son brevet ou certificat? La négative résulte avec évidence du texte tant de la disposition précitée que de la disposition complémentaire du nouvel article 24, laquelle parlant de la publication *in extenso* des descriptions et dessins, s'exprime ainsi :

« Cette publication, relativement aux descriptions et dessins des brevets pour la déli-
« vrance desquels aura été requis le délai d'un an prévu par l'article 11, n'aura lieu
« qu'après l'expiration de ce délai. »

Ainsi, d'une part, la délivrance, selon l'article 11, d'autre part, la publication selon l'article 24, n'aura lieu qu'après le délai d'un an si le demandeur l'a requis expressément.

Il s'agit donc ici d'un délai fixe et invariable qui est exactement d'une année. Le demandeur a le droit de suspendre, pendant une année, la délivrance et la publication de son brevet ou certificat, mais il n'a pas celui de différer la délivrance et la publication pendant un délai moindre.

C'est au demandeur à se bien rendre compte de ce qu'il veut lorsqu'il dépose sa demande. Toutes les fois qu'il aura requis l'ajournement à un an de la délivrance, il ne pourra plus revenir sur cette réquisition, et la délivrance n'aura lieu qu'au bout de l'année.

Il ne pourra non plus réclamer le bénéfice de la clause d'ajournement après avoir effectué un dépôt pur et simple et sans réserve.

La seconde partie de l'article 11 renferme une prescription supplémentaire astreignant le demandeur à renouveler sa réquisition, dûment signée, sur l'enveloppe qui contient sa demande et les pièces jointes. De cette façon, l'Office national sera dûment averti et mis en garde contre toute délivrance prématurée.

Art. 12. — Cette disposition ne fait qu'assurer l'exécution de la partie finale de l'article 24 de la loi du 5 juillet 1844, modifiée par la loi du 7 avril 1902. L'unique condition qu'elle fixe à l'obtention de la copie officielle y prévue est une demande sur papier timbré, accompagnée d'un récépissé constatant le versement de la taxe de vingt-cinq francs.

Le nouvel article 24 précité n'a visé que le cas où la copie serait demandée avant la délivrance. Mais, la délivrance du brevet, ainsi que je l'ai montré sous l'article 10, précédera de deux mois la publication, c'est-à-dire le moment où l'on pourra se procurer des exemplaires imprimés des descriptions et dessins. Or, il peut arriver que dans cet intervalle de deux mois, le demandeur ait besoin d'une copie officielle. Auquel cas, il conviendra de lui imposer les mêmes conditions exactement qu'avant la délivrance. C'est pour cela qu'au lieu de prévoir seulement, comme le nouvel article 24 précité, le cas où la copie officielle serait demandée avant la délivrance, l'article 12 de l'arrêté vise le cas, plus compréhensif, où cette demande viendrait à se produire avant la publication du brevet ou du certificat.

Art. 13. — Cet article assure l'exécution du paragraphe final, 1°, de l'article 24 de la loi du 5 juillet 1844, modifiée par la loi du 7 avril 1902.

Art. 14. — Une grande partie des prescriptions du présent arrêté ne sont, dans leur essence, que la réédition des prescriptions de l'arrêté du 3 septembre 1901, lesquelles ont commencé à recevoir leur application dès le 1er janvier dernier. Nul inconvénient, par suite, à rendre immédiatement applicables les prescriptions du présent arrêté. Il importe, toutefois, de faire une exception relativement aux dispositions qui ont pour objet de limiter l'étendue des descriptions et des dessins, car ces prescriptions sont nouvelles et exigent, dès lors, un certain délai préparatoire. D'où la distinction établie par l'article 14.

Art. 15. — Conformément à une tradition constante, l'article 15 renferme des dipositions transitoires.

Art. 16. — L'article 16, portant expressément abrogation de l'arrêté du 3 septembre 1901, a pour but de couper court à toute équivoque et d'éviter toute difficulté d'interprétation. Quant à la réserve, purement momentanée d'ailleurs, relative à l'article 14, elle s'explique d'elle-même.

Telle est, Monsieur le Préfet, rapidement esquissée, l'économie de la loi du 7 avril 1902 et de l'arrêté que j'ai pris pour en assurer l'exécution.

En créant l'Office national de la Propriété industrielle, la loi du 9 juillet 1901 a mis

Digitized by Google

entre les mains de nos industriels, de nos inventeurs et de nos savants, un instrument dont nos concurrents étrangers ont déjà éprouvé l'efficacité. Nous avons la confiance que les nouvelles réformes dues à la loi du 7 avril 1902 rendront à l'industrie des services considérables et qu'on peut en attendre les plus féconds résultats.

Il importe donc de donner à cette loi, à l'arrêté qui la complète et à la présente circulaire toute la publicité désirable, notamment en les faisant insérer dans le *Recueil des actes administratifs* de votre département. Vous devrez, en outre, faire afficher le texte de la loi et de l'arrêté, d'une façon ostensible, dans le bureau du secrétariat général de votre préfecture.

Je vous prie de m'accuser réception de la présente circulaire et de me tenir au courant des mesures que vous aurez prises pour en assurer l'exécution.

Recevez, Monsieur le Préfet, l'assurance de ma considération la plus distinguée.

Le Ministre du Commerce, de l'Industrie, des Postes et des Télégraphes,
A. MILLERAND.

L'ENREGISTREMENT INTERNATIONAL DES MARQUES DE FABRIQUE

ACTES ADDITIONNELS DE BRUXELLES.

Jusqu'ici, les deux principaux actes diplomatiques conclus pour la protection de la propriété industrielle étaient ;

1° La Convention de Paris du 20 mars 1883 qui a institué l'« Union internationale pour la protection de la propriété industrielle », et dont font actuellement partie : la France, la Belgique, le Brésil, le Danemark, les Etats-Unis, la Grande-Bretagne, l'Espagne, l'Italie, la Norvège, les Pays-Bas, le Portugal, la Serbie, la Suède, la Suisse et la Tunisie ;

2° L'arrangement de Madrid du 14 avril 1891, pour l'enregistrement international des marques de fabrique et de commerce conclu entre la France, la Belgique, le Brésil, l'Espagne, l'Italie, les Pays-Bas, le Portugal, la Suisse et la Tunisie.

Depuis la constitution de l'Union, les Etats contractants se sont efforcés d'y introduire des modifications en vue notamment d'amener l'adhésion de nouveaux pays. Ce résultat n'a pu être obtenu que le 14 décembre 1900, date à laquelle ont été signés à Bruxelles deux actes additionnels qui sont entrés en vigueur le 14 septembre 1902.

Les principales modifications ainsi apportées à la Convention de 1883 sont les suivantes :

1° L'indépendance réciproque des brevets obtenus pour la même invention dans différents Etats ;

2° L'augmentation des délais de priorité qui ont été portés de six mois à douze mois en ce qui concerne les brevets, et de trois à quatre mois pour les dessins, modèles et marques ;

3° La fixation d'un délai minimum de trois ans avant la déclaration de déchéance pour défaut d'exploitation dans le pays étranger et seulement dans le cas où le breveté ne justifierait pas des causes de son inaction ;

4° L'insertion dans la Convention de 1883 d'une disposition assurant aux ressortissants de l'Union la protection contre la concurrence déloyale.

L'acte additionnel modifiant l'arrangement du 14 avril 1891 a pour but d'améliorer le système déjà très satisfaisant de l'enregistrement au bureau international de Berne, dont les industriels ou négociants français font un usage de plus en plus fréquent et qui constitue certainement un des organismes les plus utilitaires de l'Union pour la protection internationale de la propriété industrielle.

La réforme la plus intéressante réalisée par cet acte additionnel est celle qui consiste à intercaler dans cet arrangement un article 10 *bis* ainsi conçu :

Lorsqu'une marque déjà déposée dans un ou plusieurs des Etats contractants a été postérieurement enregistrée par le Bureau international, au nom du même titulaire ou de son ayant-cause, l'enregistrement international sera considéré comme substitué aux enregistrements nationaux antérieurs, sans préjudice des droits acquis par le fait de ces derniers.

Grâce à cette nouvelle disposition, le bénéfice de l'enregistrement pourra être étendu aux marques de date ancienne, tandis que l'ancien régime ne pouvait profiter qu'aux marques de création récente.

Digitized by Google

Sur la proposition de la délégation française, désireuse de vulgariser autant que possible l'emploi de l'enregistrement international, la Conférence de Bruxelles a décidé que les frais de cette opération seront réduits en cas de dépôts *simultanés*. Un émolument de 100 francs sera perçu pour la première marque et sera réduit à 50 francs pour chacune des autres marques.

L'industrie française, notamment l'industrie de la parfumerie, dans laquelle le dépôt simultané de plusieurs marques est chose assez fréquente, pourra réaliser certaines économies du fait de cette disposition nouvelle.

En résumé, les améliorations apportées par les deux actes qui vont être mis en vigueur constituent un véritable progrès, elles sont le fruit d'études de nombreuses années et font le plus grand honneur aux négociateurs français qui ont su faire prévaloir, au sein de la Conférence de Bruxelles, les solutions les plus conformes aux intérêts de notre commerce et de notre industrie. Elles permettent d'espérer que de nouveaux Etats viendront adhérer à l'Union de Paris et augmenter ainsi l'autorité de l'œuvre française de 1883.

(*A suivre.*)

SUR L'ALTÉRATION DES ÉPREUVES POSITIVES IMPRIMÉES SUR PAPIER AU CHLOROCITRATE D'ARGENT VIRÉES ET FIXÉES EN UNE SEULE OPÉRATION

PAR MM. AUGUSTE ET LOUIS LUMIÈRE
Fabricants de plaques et papiers photographiques.
ET SEYEWETZ
Sous-Directeur de l'Ecole de Chimie industrielle de Lyon.

Les travaux remarquables de MM. DAVANNE et GIRARD ont permis à ces savants de déterminer les causes les plus fréquentes de l'altération des épreuves positives sur papier. Ils ont reconnu que les images s'altèrent au bout d'un temps variable, toutes les fois que les procédés de virage ou de fixage peuvent amener la transformation de l'argent en sulfure. D'après ces auteurs, les causes de cette sulfuration sont les suivantes :

Présence d'un acide dans l'hyposulfite de soude, de sels d'argent dans le bain de fixage, d'hydrogène sulfuré dans l'air, et surtout, action de l'hyposulfite de soude incomplètement éliminé par le lavage.

En effet, sous la moindre influence acide de l'atmosphère, l'hyposulfite de soude se décompose en acide sulfureux et en soufre, et suivant MM. DAVANNE et GIRARD, ce dernier corps transforme lentement l'argent de l'image en sulfure. Le sulfure d'argent qui est primitivement noir se transforme peu à peu à son tour en une variété allotropique jaune sous l'influence de l'humidité et c'est à partir de ce moment que l'altération devient visible.

Les deux causes de l'altération des épreuves seraient donc le soufre ou l'hydrogène sulfuré et l'humidité.

En indiquant les moyens de remédier à cette altération, MM. DAVANNE et GIRARD condamnent l'emploi des virages et fixages combinés à cause de leur réaction acide.

L'usage du papier au chlorocitrate d'argent et l'emploi du virage-fixage combinés pour le traitement de ces papiers étant de plus en plus répandus, il nous a paru intéressant de reprendre l'étude des causes d'altération des épreuves au citrate d'argent virées et fixées en une seule opération.

Influence de la composition du virage-fixage. — Nous avons étudié l'altération de l'épreuve sous l'influence des différentes substances entrant dans la composition du virage-fixage.

Dans ce but, nous avons comparé diverses séries d'épreuves préalablement impressionnées dans des conditions identiques et soumises à l'action des virages-fixages suivants :

1° *Virage-fixage* LUMIÈRE, préparé en dissolvant dans un litre d'eau bouillante :

250gr.	d'hyposulfite de soude,
16gr.	d'alun cristallisé auxquels on ajoute après refroidissement :
2gr.	d'acétate de plomb,
0,6	chlorure d'or.

2° *Mélange de même composition* mais préparé en dissolvant l'hyposulfite et l'alun dans l'eau froide.

Digitized by Google

3° *Solutions viro-fixatrices* dépourvues l'une d'alun, l'autre d'acétate de plomb, et une troisième de ces deux éléments.

Il est évident que ces trois dernières solutions, n'ont pas toutes produit le même ton; dans la première, l'épreuve est devenue faiblement rougeâtre; dans la deuxième, nettement rouge, dans la troisième elle est devenue jaune rougeâtre et n'a pas viré sensiblement.

Les épreuves ainsi obtenues ont été soumises à un lavage complet de façon à éliminer toute trace décelable d'hyposulfite de soude, puis elles ont été séchées.

Ces épreuves, de même que celles dont il sera parlé plus loin, ont été soumises à l'action de la lumière dans les conditions où sont exposées habituellement les images positives sur papier. Elles ont été protégées contre les intempéries, et on a eu soin de ne pas les coller sur carton pour éviter des causes d'altération indépendantes des conditions du virage. On les a collées par les quatre angles, les unes à côté des autres sur une bande de verre et on les a recouvertes d'une deuxième bande de verre pour les mettre à l'abri de la poussière et de l'humidité.

Toutes ces images ont été couvertes sur la moitié de leur surface par une bande de papier noir. On a pu ainsi se rendre compte du rôle de la lumière dans les phénomènes d'altération.

L'exposition a eu lieu pendant douze mois consécutifs, dont six mois avec le soleil très chaud et très ardent (de juillet 1901 à juillet 1902). Ces épreuves étaient mises à l'abri les jours de mauvais temps.

Après une aussi longue exposition, nous avons constaté qu'aucune image n'a subi d'altération sensible par l'action de la lumière ou de l'air. Nous ferons, du reste, observer que les épreuves étaient restées exposées longtemps à un soleil très chaud, qui probablement les avait suffisamment desséchées et avait empêché ainsi l'action de l'humidité.

Les seuls changements que nous avons constatés se sont produits dans la matière colorante du couchage. La couleur violacée initiale a peu à peu blanchi sous l'influence de la lumière. Cette décoloration est beaucoup plus marquée dans les épreuves incomplètement lavées renfermant de l'hyposulfite de soude non éliminé, que dans les autres.

Influence de la durée d'immersion dans le virage-fixage ordinaire. — Lavage complet et lavage partiel. — Nous avons également examiné des épreuves soumises à l'action du virage-fixage ordinaire pendant un temps plus ou moins long. Nous en avons laissé quelques-unes assez longtemps pour obtenir un maximum d'effet, et d'autres pendant un temps assez court pour qu'elles ne soient qu'à peine virées. Quelques épreuves ont été lavées complètement, pour éliminer toute trace d'hyposulfite de soude, d'autres pendant quelques minutes seulement.

Après avoir été séchées, ces épreuves ont été exposées à la lumière dans les mêmes conditions que les épreuves soumises aux expériences précédentes. Aucune d'elles n'a paru subir d'altération appréciable. La matière colorante du couchage a subi une décoloration beaucoup plus marquée dans les épreuves où l'hyposulfite de soude a été entièrement éliminé, que dans les autres épreuves.

Influence des divers métaux employés comme succédanés du plomb. — Suppression de l'or. — Dans une étude sur le virage-fixage combiné[1] nous avons montré que dans la formule ordinaire du virage-fixage on peut remplacer le plomb par d'autres métaux, notamment par l'étain et le bismuth.

Nous avons viré des épreuves dans des bains de virage-fixage normal à la composition desquels nous avons apporté l'une ou l'autre des modifications suivantes:

1° Substitution du chlorure stanneux ou du chlorure de bismuth au nitrate de plomb en quantité égale;

2° Emploi d'une quantité d'or dix fois plus grande que la quantité normale;

3° Suppression totale de l'or, le plomb restant seul comme métal actif;

4° Substitution de l'étain ou du bismuth au plomb et suppression de l'or dans le même bain.

Dans tous ces essais, les épreuves ont été soumises à un lavage complet, afin d'éliminer toute trace d'hyposulfite de soude.

Elles ont été ensuite séchées puis exposées à la lumière exactement de la même façon que les épreuves obtenues dans les essais précédents. Aucune image n'a présenté d'altération appréciable après avoir subi l'action de la lumière.

Emploi des acides en excès et des sels alcalins à la place du plomb. — Comme nous l'avons indiqué, dans une étude spéciale, l'action du virage-fixage préparé d'après les formules courantes ne se manifeste que grâce à la présence du plomb. Mais on peut obtenir un virage rapide sans le concours de ce métal; il suffit d'introduire en quantité suffisante dans la solution d'hyposulfite double d'or et de soude, un acide minéral ou organique qui

1. *Bl.*, 1902, [3], 27, 137.

Digitized by Google

décompose une partie de l'hyposulfite de soude. Il se forme ainsi un mélange d'acide sulfureux et d'acide sulfhydrique qui vraisemblablement réagissent l'un sur l'autre pour produire de l'acide pentathionique.

Nous avons donc préparé des fixages-virages modifiés par l'une ou l'autre des opérations suivantes :

1° Substitution au plomb d'un excès d'acides minéraux ou organiques ;

2° Addition d'acide pentathionique tout formé ;

3° Substitution du pentathionate de plomb au sel d'or d'après les formules que nous avons indiquées pour ces virages spéciaux[1] ;

4° Epreuves virées et fixées dans un bain renfermant un excès de sel alcalin à la place du plomb.

Toutes les épreuves virées et fixées dans ces solutions ont été lavées complètement afin d'éliminer toute trace d'hyposulfite de soude.

Après avoir été séchées on les a soumises à l'action prolongée de la lumière et de l'air comme les épreuves provenant des expériences précédentes. Dans ces conditions, aucune d'elles n'a présenté d'altération appréciable.

Epreuves fixées mais non virées. — Epreuves virées à l'hydrogène sulfuré et aux sulfures alcalins. — Nous avons étudié l'altérabilité de l'argent métallique d'une épreuve non virée et celle du sulfure d'argent qui, d'après MM. DAVANNE et GIRARD, est le point de départ des altérations des épreuves.

Nous avons procédé de la façon suivante :

D'une part, nous avons fixé simplement des épreuves dans le bain de fixage, d'autre part, nous avons viré et fixé quelques épreuves dans un bain de fixage additionné d'hydrogène sulfuré, et d'autres dans un bain de fixage additionné d'une petite quantité de sulfhydrate d'ammoniaque.

Les images provenant de ces deux derniers traitements sont ternes, les fonds sont teintés en brun et présentent des taches.

Ces épreuves ont été débarrassées par lavage de toute trace d'hyposulfite de soude. On les a ensuite séchées, puis exposées à l'action de la chaleur et de l'air dans les mêmes conditions que les épreuves précédentes. Aucune altération des images n'a été constatée.

Epreuves virées et fixées dans un vieux bain. — Nous avons examiné si un bain de virage-fixage ayant déjà servi peut constituer une cause d'altération ultérieure des épreuves en raison des produits accumulés provenant des opérations précédentes de virage et de fixage.

Cet inconvénient semble d'autant plus à craindre que le bain a été conservé plus longtemps parce que les substances accumulées ont pu réagir les unes sur les autres.

Pour nous en assurer, nous avons viré tous les deux jours deux épreuves 13×18 dans 100cc. de bain viro-fixateur jusqu'à ce que le bain soit devenu sans action. Nous avons constaté que les épreuves traitées en dernier lieu sont ternes et incomplètement virées.

Toutes ces épreuves ont été comme les précédentes lavées complètement et soumises à l'action prolongée de la lumière et de l'air. Aucune altération des images n'a été observée, mais dans la dernière épreuve on constate que la matière colorante du couchage s'est plus décolorée que dans les autres.

Epreuves virées et fixées séparément. — Nous avons comparé la durée de conservation des épreuves virées et fixées en un seul bain à celle des épreuves virées et fixées séparément.

En premier lieu, nous avons employé les bains de virage et fixage combinés utilisés dans les essais précédents.

En second lieu, nous avons employé des bains de virage et des bains de fixage, préparés comme suit :

Virage. — On a mélangé :

1000cc. d'eau, 100cc. chlorure d'or à 1 %, 5gr. craie lévigée.

On a pris 100cc. d'eau et 15cc. de cette solution pour constituer le virage normal.

Fixage. — Une partie des épreuves a été traitée par un virage sans plomb de la composition suivante :

1000cc. d'eau, 150gr. d'hyposulfite de soude, 6cc. bisulfite de soude commercial.

L'autre partie a été traitée par un fixage contenant outre ces substances 15cc. de solution d'acétate de plomb à 15 % (formules de virage et fixage séparés indiquées pour le papier citrate LUMIÈRE).

La moitié de ces épreuves a été soumise à un lavage complet, l'autre moitié a été lavée

1. *Bulletin de la Société francaise de Photographie*, juillet 1902.

Digitized by Google

sommairement pendant quelques minutes. Les deux séries d'épreuves ont été séchées puis soumises à l'action prolongée de la lumière et de l'air dans les mêmes conditions que les épreuves des essais précédents.

On n'a pas constaté d'altération appréciable des images: mais la matière colorante du couchage s'est décolorée plus complètement dans les épreuves renfermant de l'hyposulfite de soude non éliminé que dans les autres.

« On peut donc admettre vraisemblablement que la lumière et l'air (si celui-ci est « suffisamment sec) ne constituent pas pour les épreuves au citrate des agents d'altération « malgré des conditions de virage qui semblent devoir favoriser cette altération. Tout au « moins pendant un temps assez long. »

Action de l'humidité. — Nous avons examiné si l'absence d'humidité n'est pas la cause de la stabilité des épreuves obtenues dans des conditions en apparence les plus favorables à leur altération.

Toutes les images précédemment virées dans les conditions diverses décrites ci-dessus et exposées à la lumière et à l'air ont été placées dans une atmosphère saturée d'humidité. Nous avons alors observé que les images où l'hyposulfite de soude n'a pas été complètement éliminé s'altèrent; et l'altération est d'autant plus rapide que la quantité d'hyposulfite non éliminé est plus grande et que le virage a une réaction acide plus marquée. Dans une épreuve ayant été très sommairement lavée, on a pu obtenir un jaunissement complet de l'image en moins de 48 heures.

Les épreuves renfermant encore de l'hyposulfite s'altèrent moins rapidement si elles ont été virées et fixées dans des bains séparés puisque ceux-ci ont une réaction neutre.

On peut facilement rendre plus ou moins grande la stabilité des épreuves traitées par le viro-fixateur et renfermant encore de l'hyposulfite de soude. Il suffit de plonger les épreuves après le lavage incomplet dans une eau légèrement alcaline pour augmenter sensiblement cette stabilité, ou dans une eau faiblement acide pour la diminuer notablement.

L'influence de l'acidité sur l'altération des épreuves est donc manifeste. Elle permet d'admettre que cette altération est due à la décomposition de l'hyposulfite de soude.

Il est possible que cette décomposition s'effectue au sein de l'image neutre par l'acide carbonique et donne naissance à du soufre qui se précipite à l'état très divisé dans la couche et lui donne son aspect jaunâtre.

D'après MM. Davanne et Girard la présence de sulfure d'argent dans l'épreuve est la cause de son altération. Cette hypothèse ne semble pas concorder avec les résultats de nos essais sur la stabilité du sulfure d'argent.

En effet, nous avions une série d'épreuves virées dans une solution d'hydrogène sulfuré; une autre série virée dans une solution très diluée de sulfhydrate d'ammoniaque.

L'image ainsi obtenue se composait uniquement de sulfure d'argent. Elle avait été débarrassée de toute trace d'hyposulfite de soude. Ces images au sulfure d'argent ne renfermant pas d'hyposulfite de soude ont paru présenter autant de stabilité en présence de l'humidité que celles virées avec les sels d'or. Il en a été de même comme nous l'avons vu de toutes les autres images obtenues dans les conditions variées des expériences décrites plus haut.

Conclusions. — L'étude précédente montre :

1° Que la cause principale de l'altération des épreuves au chlorocitrate d'argent est la présence de l'hyposulfite de soude incomplètement éliminé, mais l'altération de l'image ne se produit qu'en présence de l'humidité.

2° L'altération se produit dans les images virées à l'or renfermant de l'hyposulfite de soude, même si le virage a eu lieu en milieu neutre comme dans l'opération où le virage-fixage sont séparés;

3° L'absence de toute trace d'hyposulfite de soude dans l'épreuve est une garantie de sa conservation dans l'air humide même si l'image ne renferme pas d'or, et si elle est constituée par du sulfure d'argent, de l'argent seul ou de l'argent et du plomb.

L'aspect jaunâtre des épreuves altérées ne paraît donc pas dû à la présence du sulfure d'argent ou de plomb, mais peut-être à celle du soufre très divisé provenant de la décomposition lente de l'hyposulfite de soude.

Les inconvénients des virages-fixages combinés ne nous semblent donc pas fondés.

Nos expériences ont montré en effet que des épreuves virées et fixées séparément s'altèrent tout aussi facilement que celles virées et fixées en une seule opération, si elles ont été incomplètement lavées et exposées à l'air humide. Le moyen d'éviter l'altération des épreuves virées est donc d'éliminer complètement l'hyposulfite de soude.

Lyon, Septembre 1902.

Digitized by Google

Sur les virages aux thionates de plomb

PAR MM. AUGUSTE ET LOUIS LUMIÈRE
Fabricants de plaques et papiers photographiques.
ET SEYEWETZ
Sous-Directeur de l'Ecole de Chimie industrielle de Lyon.

En étudiant les réactions produites dans l'opération du virage-fixage combiné des épreuves sur papier au chlorocitrate d'argent nous avons constaté que l'acide pentathionique intervient dans cette opération.

D'après nos recherches ce corps semble prendre naissance pendant la préparation du virage-fixage après que l'alun et l'hyposulfite de soude ont été dissous dans l'eau bouillante.

Nous avons montré, en outre, que si, dans la formule normale du viro-fixateur, on supprime le sel de plomb, le virage devient inactif et que cette inactivité se manifeste seulement lorsque deux des éléments du viro-fixateur l'alun et l'hyposulfite de soude ont été dissous dans l'eau froide. Elle ne subsiste pas quand les réactifs ont été dissous dans l'eau bouillante et que le mélange est abandonné jusqu'au lendemain avant l'addition du sel d'or.

Enfin, nos essais ont prouvé qu'on peut également rendre actif le virage sans plomb en remplaçant l'action de l'alun par celle de l'acide pentathionique.

Dans la présente étude nous avons examiné comment se comporte le viro-fixateur si on y laisse le sel de plomb, mais en supprimant l'or, et en employant l'acide pentathionique à la place de l'alun.

Le mélange ainsi formé d'acétate de plomb, d'hyposulfite de soude et d'acide pentathionique, vire assez bien et donne des tons sensiblement plus frais que ceux obtenus avec le sel de plomb, l'alun et l'hyposulfite de soude dissous dans l'eau bouillante.

En remplaçant l'acide pentathionique et l'acétate de plomb par une quantité égale de pentathionate de plomb (solution d'acide pentathionique neutralisée par le carbonate de plomb) les mêmes résultats peuvent être obtenus.

Ces constatations nous ont amenés à essayer l'addition à l'hyposulfite de soude dissous dans l'eau, de quantités croissantes d'une solution de pentathionate neutre de plomb, et à examiner les propriétés viro-fixatrices de ces mélanges.

Composition du virage-fixage au pentathionate de plomb. — Nous avons pu obtenir avec une quantité suffisante de pentathionate de plomb des viro-fixateurs donnant des résultats comparables à ceux que fournissent les sels d'or.

La formule qui nous a paru donner le meilleur résultat est la suivante :

Solution de pentathionate neutre de plomb à 21° B (préparée en saturant une solution d'acide pentathionique à 10° B par du carbonate de plomb).	1l.
Hyposulfite de soude cristallisé.....	250gr.

On introduit les cristaux d'hyposulfite de soude dans la solution de pentathionate de plomb qui est agitée jusqu'à dissolution complète des cristaux, puis on filtre pour séparer le précipité formé.

Introduction d'or dans le virage au pentathionate de plomb. — En additionnant le virage au pentathionate de plomb d'une quantité de chlorure d'or, égale à celle que renferme le virage-fixage ordinaire (de 0gr.,6 à 1gr. par litre), on obtient pour les épreuves au citrate des tons notablement plus noirs et plus frais qu'avec ce dernier.

Comparaison du virage au pentathionate de plomb avec les divers virages aux sels de plomb. — Nous avons comparé les résultats des divers virages à base de sel de plomb préconisés jusqu'ici comme les meilleurs succédanés des virages à l'or avec ceux du virage au pentathionate de plomb ; ces derniers se sont montrés notablement supérieurs à tous les autres.

Altération des images dans l'air humide. — Les épreuves traitées par le pentathionate de plomb ne nous ont pas paru s'altérer sensiblement plus dans l'air humide que celles traitées par les virages à l'or et au plomb.

L'altération ne semble se produire que si l'hyposulfite de soude n'a pas été complètement éliminé de l'épreuve ; le phénomène est alors analogue à celui qu'on observe avec le virage à l'or.

Théorie de l'action de l'hyposulfite de soude sur le pentathionate de plomb. — L'analyse nous a montré que le précipité produit par le mélange des solutions d'hyposulfite de soude et de pentathionate de plomb est formé de soufre et de sulfite de plomb. Les poids

1. *Bl.*, 1902, [3], 27, 149.

Digitized by Google

respectifs des substances recueillies permettent d'admettre pour la réaction l'équation suivante :

$$S^2O^3Na^2 + 2S^5O^6Pb = SO^3Pb + S + \begin{matrix} S^5O^6 \diagup Na \\ \qquad\quad Pb \\ S^5O^6 \diagdown Na \end{matrix}$$

Si l'on utilise le pentathionate acide de plomb au lieu du sel neutre le précipité formé ne contient plus que du soufre, il y a dégagement d'acide sulfureux d'après l'équation suivante :

$$S^2O^3 + Na^2 + (S^5O^6)^2PbH^2 = SO^2H^2 + S + \begin{matrix} S^5O^6 \diagup Na \\ \qquad\quad Pb \\ S^5O^6 \diagdown Na \end{matrix}$$

Détermination de la composition de l'image virée. — Pour déterminer la composition de l'image virée au pentathionate de plomb en évitant les causes d'erreur pouvant provenir du couchage du papier, on étend l'émulsion au citrate d'argent sur des plaques de verre. Après dessiccation, les plaques sont exposées à la lumière jusqu'à obtention du noircissement maximum.

Les plaques ainsi impressionnées sont lavées sommairement pour éliminer la majeure partie des sels solubles, puis soumises à l'action du virage-fixage pendant des temps variables. Après cette opération, les plaques sont lavées complètement pour éliminer toute trace de sels solubles, puis soumises à l'analyse. En examinant par transparence la couche métallique substituée dans l'opération du virage, nous constatons que sa couche brun violacé est tout à fait comparable à celle qu'on obtient dans un bain de virage renfermant de l'or. Cette couleur semble donc ne pas caractériser un métal déterminé, mais varier suivant les conditions dans lesquelles ce métal s'est déposé.

Pour déterminer d'une façon précise la composition de l'image virée, il faut tenir compte de l'action du virage sur l'émulsion au chlorocitrate d'argent n'ayant pas subi l'influence de la lumière. On a analysé cette émulsion après sa digestion dans le virage au pentathionate de plomb, puis lavage complet.

Nous avons reconnu qu'il se produit le même phénomène qu'avec le virage à l'or[1], mais dans des proportions beaucoup plus grandes ; malgré l'absence d'argent réduit, il se dépose dans la couche une quantité notable de soufre.

Cet élément se retrouve évidemment après traitement de l'émulsion noircie par le virage au pentathionate ; mais sa présence ne peut donc pas être attribuée à l'action de ce virage sur le chlorocitrate d'argent ayant subi l'influence de la lumière.

On peut admettre que la présence du soufre est due à une décomposition de l'hyposulfite ou du pentathionate, indépendante de la présence de l'argent réduit.

La quantité de soufre ainsi précipitée varie peu avec la durée du contact des plaques avec la solution viro-fixatrice.

Voici les résultats moyens d'une série d'analyses faites sur l'émulsion immergée pendant des temps variables dans le mélange de pentathionate de plomb et d'hyposulfite de soude :

Durée de l'immersion des plaques dans le virage au pentathionate de plomb	Argent	Plomb	Soufre
Digestion pendant 20 minutes dans le virage.	77,90	6,7	15,4
— 1/2 heure —	62,36	21,84	15,98

Conservation du virage au pentathionate de plomb. — Nous avons vu plus haut que le corps résultant de l'action du pentathionate de plomb sur l'hyposulfite de soude peut être considéré comme un pentathionate double de soude et de plomb qui constitue l'élément actif du virage.

La solution de ce pentathionate double de soude et de plomb n'est pas très stable : on constate que, après avoir été clarifiée par filtration, elle se trouble lentement ; un précipité cristallisé se dépose et en même temps l'activité du virage diminue. Après trois semaines,

1. *Bl.*, 1902, [3], 27, 145.

Digitized by Google

cette diminution devient très appréciable ; après trois mois environ, le virage est presque inactif.

Nous avons recherché la nature du dépôt provenant de la décomposition lente du virage. En l'examinant au microscope on voit qu'il est formé de trois substances dont l'une, qui n'apparaît plus à la fin de la décomposition, constitue une très faible partie du mélange. Cette substance est formée par de petits prismes incolores, insolubles dans l'eau froide, à peine solubles dans l'eau bouillante et dans l'hyposulfite de soude à chaud.

La substance amorphe qui constitue l'un des deux éléments principaux du mélange est du soufre. On peut facilement le séparer de l'autre par lavages répétés au sulfure du carbone.

Enfin, le composé cristallisé en paillettes incolores a été examiné. Les résultats de son analyse rapprochés de l'étude de ses propriétés nous ont montré que ce corps est de l'hyposulfite de plomb.

Quant à la substance cristallisée en prismes incolores, insolubles dans l'eau, dont il ne se forme qu'une petite quantité, c'est un sel de sodium ; nous n'avons pas pu en établir avec certitude l'identité, mais sa composition correspond à celle d'un dithionate.

Peut-être ces produits proviennent-ils d'une réaction ultérieure du pentathionate double de plomb et de soude sur l'excès d'hyposulfite de soude.

La décomposition lente qui a lieu dans les virages au pentathionate de plomb se produit également dans les solutions de ce sel non additionnées d'hyposulfite de soude. Il en est ainsi de la solution d'acide pentathionique qui, même diluée, se décompose à la longue en déposant du soufre et dégageant de l'acide sulfureux.

En raison de l'instabilité de ces solutions, le virage au pentathionate de plomb, malgré les beaux résultats qu'il fournit, n'a pu recevoir d'application pratique.

Emploi des divers thionates de plomb. — Nous avons comparé dans leurs résultats d'une part le virage au pentathionate de plomb préparé suivant la formule ci-dessus ; d'autre part des solutions renfermant la même quantité d'hyposulfite de soude et un poids de l'un des corps suivants correspondant à peu près à celui du pentathionate.

Hyposulfite de plomb.
Dithionate de plomb.
Trithionate de plomb.
Tétrathionate de plomb.

L'hyposulfite de plomb dissous dans l'hyposulfite de soude ne produit qu'un virage très faible et donne des images ternes, même s'il est dissous à saturation.

Le dithionate de plomb vire assez bien les épreuves, mais il donne des résultats notablement inférieurs à ceux du pentathionate.

Le trithionate de plomb se comporte à peu près comme le dithionate.

Le tétrathionate de plomb fournit les virages qui se rapprochent le plus de ceux obtenus avec le pentathionate.

Toutes ces solutions présentent aussi peu de stabilité que celles renfermant le pentathionate de plomb, elles sont donc sans intérêt pratique.

Lyon, Septembre 1902.

CORRESPONDANCE

A propos de la préparation des ferro-siliciums [1].

Paris, le 23 juillet 1902.

Monsieur le Directeur de la *Revue Générale de Chimie pure et appliquée*,
155, boulevard Malesherbes, Paris.

Monsieur,

Je relève dans votre journal, dans l'article sur le « ferro-silicium » de mon ex-employé M. Jouve, une observation aussi désobligeante qu'ingrate à mon égard.

Les échantillons de ferro-silicium, fabriqués à Bozel, et que j'ai remis en ma qualité d'administrateur-délégué de la Compagnie Générale d'Electro-Chimie à M. Lebeau, provenaient des lots que nous avons exposés à la classe 24 de l'Exposition Universelle de 1900 et ont été fabriqués suivant le procédé mixte (carbure et ferro-silicium) critiqué et décrié dans le même article.

[1] Voyez *R. G. C.*, 1902, 5, 244.

Digitized by Google

Je n'avais nullement à demander l'autorisation de M. Jouve, pas plus que celle de l'ouvrier chargeant et débouchant le four électrique.

Quant à la contribution personnelle de M. Jouve à l'étude du ferro-silicium, M. Ballereau, ancien directeur de l'usine de Bozel, à la demande de qui on fut obligé de se priver de ses services, ainsi que M. Lebeau pourraient en dire plus long.

Veuillez agréer, Monsieur, l'assurance de ma considération très distinguée.

Désiré Korda,
Administrateur-délégué de la Compagnie générale d'Electro-Chimie.

A propos du voyage d'études des élèves de la Faculté des Sciences de Besançon [1].

Besançon, le 24 Août 1902.

Monsieur le Directeur et cher Confrère,

Je vous serais très reconnaissant de vouloir bien insérer dans votre *Revue* la petite rectification suivante à mon dernier article.

J'ai attribué à la Fabrique Baloise de Produits Chimiques la préparation de la saccharine par le toluène et la chlorhydrine sulfurique ; c'est la fabrique de produits chimiques, ci-devant Sandoz, qui opère de cette manière.

La Fabrique Baloise part de l'orthotoluidine, la diazote ; par l'anhydride sulfureux et le cuivre elle la transforme ensuite en acide sulfinique. Ce dernier, soumis en solution aqueuse à l'action du chlore libre, fournit directement l'orthosulfochlorure de toluène qui par l'ammoniaque aqueuse donne l'orthosulfoamidotoluène pur. L'orthotoluidine étant facile à obtenir, exempte de para, il va sans dire que l'amide ainsi obtenue fournira à l'oxydation la saccharine exempte de para.

Cette réaction est tout à fait nouvelle et n'est point connue jusqu'à présent, excepté par ceux qui se tiennent au courant des brevets. Les brevets français qui relatent cette invention portent les nos 301.942 et 301.943.

Veuillez agréer, Monsieur le Directeur et cher Confrère, l'assurance de mes sentiments les meilleurs.

P. Genvresse,
Professeur de Chimie à la Faculté des Sciences de Besançon.

BIBLIOGRAPHIE

La Photographie Pratique ; L.-P. Clerc. *Exposé complet de ce qu'il faut savoir pour obtenir de bonnes photographies.* — 1 vol. grand in-8 de 330 pages avec 170 gravures, dont plusieurs illustrations en photo-gravure. — Prix : 3 fr. 50. — Lib. Charles Mendel, Paris. (1902.)

Sans avoir voulu prétendre à la publication d'une encyclopédie, l'auteur a groupé dans cet ouvrage tous les renseignements que l'amateur doit si souvent rechercher dans des monographies spéciales ; il a surtout visé à l'éducation de l'amateur qui, trop rarement, et cela à son grand détriment, se préoccupe de la raison d'être des manipulations auxquelles il se livre. — Dégagé de toute préoccupation d'ordre exclusivement scientifique, M. Clerc s'est efforcé de présenter, sous une forme aussi simple que possible et facilement accessible à tous, les principes fondamentaux sur lesquels est basée la Photographie. A signaler notamment une étude élémentaire de l'objectif photographique et des règles de la perspective courante. Au contraire de beaucoup de publications analogues, cet ouvrage n'est illustré que de gravures originales, *n'empruntant rien aux Catalogues des divers Fabricants.*

Tel quel, cet ouvrage constitue à la fois un traité pratique complet et un excellent guide, aussi bien pour l'amateur que pour le débutant. Nous pouvons ajouter, sans crainte d'être démenti, que rien n'a été produit jusqu'à ce jour en librairie photographique d'aussi important et d'aussi original pour un prix aussi modique. — *.x*

1. Voyez *R. G. C.*, 1902, 5, 273.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF.

Digitized by Google

LA PROTECTION DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE[1]

DÉCRET portant promulgation de l'acte additionnel à l'arrangement du 14 avril 1891, concernant l'enregistrement international des marques de fabrique ou de commerce, signé à Bruxelles le 14 décembre 1900.

Le Président de la République française,

Sur la proposition du Ministre des Affaires étrangères et du Ministre du Commerce, de l'Industrie, des Postes et des Télégraphes,

Décrète :

Article premier. — Le Sénat et la Chambre des députés ayant adopté l'acte additionnel à l'arrangement du 14 avril 1891 concernant l'enregistrement international des marques de fabrique ou de commerce, signé à Bruxelles le 14 décembre 1900, et les ratifications de cet acte ayant été déposées au Ministère royal des Affaires étrangères de Belgique le 14 décembre 1901, ledit acte additionnel recevra sa pleine et entière exécution à partir du 14 septembre 1902.

Acte additionnel à l'arrangement du 14 avril 1891 concernant l'enregistrement international des marques de fabrique ou de commerce, conclu entre la France, la Belgique, le Brésil, l'Espagne, l'Italie, les Pays-Bas, le Portugal, la Suisse et la Tunisie.

Article premier. — Les soussignés, dûment autorisés par leurs gouvernements respectifs, ont, d'un commun accord, arrêté ce qui suit :

I. L'article 2 de l'arrangement du 14 avril 1891 aura la teneur suivante :

Art. 2. — Sont assimilés aux sujets ou citoyens des Etats contractants les sujets ou citoyens des Etats n'ayant pas adhéré au présent arrangement qui, sur le territoire de l'union restreinte constituée par ce dernier, satisfont aux conditions établies par l'article 3 de la convention générale.

II. — L'article 3 aura la teneur suivante :

Art. 3. — Le bureau international enregistrera immédiatement les marques déposées conformément à l'article 1er. Il notifiera cet enregistrement aux Etats contractants. Les marques enregistrées seront publiées dans un supplément au journal du bureau international au moyen d'un cliché fourni par le déposant.

Si le déposant revendique la couleur à titre d'élément distinctif de sa marque, il sera tenu :

1° De le déclarer et d'accompagner son dépôt d'une description qui fera mention de la couleur;

2° De joindre à sa demande des exemplaires de ladite marque en couleur, qui seront annexés aux notifications faites par le bureau international. Le nombre de ces exemplaires sera fixé par le règlement d'exécution.

En vue de la publicité à donner, dans les divers Etats, aux marques enregistrées, chaque administration recevra gratuitement du bureau international le nombre d'exemplaires de la susdite publication qu'il lui plaira de demander.

III. — Il est inséré dans l'arrangement un article 4 *bis*, ainsi conçu :

Art. 4 *bis*. — Lorsqu'une marque, déjà déposée dans un ou plusieurs des Etats contractants, a été postérieurement enregistrée par le bureau international au nom du même titulaire ou de son ayant cause, l'enregistrement international sera considéré comme substitué aux enregistrements nationaux antérieurs sans préjudice des droits acquis par le fait de ces derniers.

IV. — L'article 5 aura la teneur suivante :

Art. 5. — Dans les pays où leur législation les y autorise, les administrations auxquelles le bureau international notifiera l'enregistrement d'une marque auront la faculté de déclarer que la protection ne peut être accordée à cette marque sur leur territoire. Un tel refus ne pourra être opposé que dans les conditions qui s'appliqueraient, en vertu de la convention du 20 mars 1883, à une marque déposée à l'enregistrement national.

Elles devront exercer cette faculté dans le délai prévu par leur loi nationale, et, au plus tard, dans l'année de la notification prévue par l'article 3, en indiquant au bureau international leurs motifs de refus.

Ladite déclaration ainsi notifiée au bureau international sera par lui transmise sans délai à l'administration du pays d'origine et au propriétaire de la marque. L'intéressé aura les mêmes moyens de recours que si la marque avait été par lui directement déposée dans le pays où la protection est refusée.

1. Pour les premières parties de cet article, voyez *R. G. C.*, 1902, 5, 299 et 305.

Digitized by Google

V. — Il est inséré dans l'arrangement un article 5 *bis* ainsi conçu :

Art. 5 *bis*. — Le bureau international délivrera a toute personne qui en fera la demande, moyennant une taxe fixée par le règlement, une copie des mentions inscrites dans le registre relativement à une marque déterminée.

VI. — L'article 8 aura la teneur suivante :

Art. 8. — L'administration du pays d'origine fixera à son gré et percevra, à son profit, une taxe qu'elle réclamera du propriétaire de la marque dont l'enregistrement international est demandé. A cette taxe s'ajoutera un émolument international de 100 francs pour la première marque et de 50 francs pour chacune des marques suivantes déposées en même temps par le même propriétaire. Le produit annuel de cette taxe sera réparti par parts égales entre les Etats contractants, par les soins du bureau international, après déduction des frais communs nécessités par l'exécution de cet arrangement.

VII. — Il est inséré dans l'arrangement un article 9 *bis* ainsi conçu :

Art. 9 *bis*. — Lorsqu'une marque inscrite dans le registre international sera transmise à une personne établie dans un Etat contractant autre que le pays d'origine de la marque, la transmission sera notifiée au bureau international par l'administration de ce même pays d'origine. Le bureau international enregistrera la transmission et, après avoir reçu l'assentiment de l'administration à laquelle ressortit le nouveau titulaire, il la notifiera aux autres administrations et la publiera dans son journal.

La présente disposition n'a point pour effet de modifier les législations des Etats contractants qui prohibent la transmission de la marque sans la cession simultanée de l'établissement industriel ou commercial dont elle distingue les produits.

Nulle transmission de marque inscrite dans le registre international, faite au profit d'une personne non établie dans l'un des pays signataires, ne sera enregistrée.

Art. 2. — Le protocole de clôture signé en même temps que l'arrangement du 14 avril 1891 est supprimé.

Art. 3. — Le présent acte additionnel aura mêmes valeur et durée que l'arrangement auquel il se rapporte.

Il sera ratifié, et les ratifications en seront déposées à Bruxelles, au Ministère des Affaires étrangères, aussitôt que faire se pourra, et au plus tard dans le délai d'un an à dater du jour de la signature.

Il entrera en vigueur trois mois après la clôture du procès-verbal de dépôt.

En foi de quoi les soussignés ont signé le présent acte additionnel.

Fait à Bruxelles, en un seul exemplaire, le 14 décembre 1900.

DÉCRET portant promulgation de l'acte additionnel signé à Bruxelles le 14 décembre 1900, en vue de modifier la convention du 20 mars 1883, relative à la protection internationale de la propriété industrielle, ainsi que le protocole de clôture annexé à cette convention.

Le Président de la République française,

Sur la proposition du Ministre des Affaires étrangères et du Ministre du Commerce, de l'Industrie, des Postes et des Télégraphes,

Décrète :

Article premier. — Le Sénat et la Chambre des députés ayant approuvé l'acte additionnel signé à Bruxelles le 14 décembre 1900, en vue de modifier la convention du 20 mars 1883 relative à la protection internationale de la propriété industrielle, ainsi que le protocole de clôture annexé à cette convention, et les ratifications dudit acte additionnel ayant été déposées au Ministère royal des Affaires étrangères de Belgique le 23 mai 1902, ledit acte additionnel recevra sa pleine et entière exécution à partir du 14 septembre 1902.

Acte additionnel du 14 décembre 1900 modifiant la convention du 20 mars 1883, ainsi que le protocole de clôture y annexé.

Article premier. — La convention inernationale du 20 mars 1883 est modifiée ainsi qu'il suit :

I. — L'article 3 de la convention aura la teneur suivante :

Art. 3. — Sont assimilés aux sujets ou citoyens des Etats contractants les sujets ou citoyens des Etats ne faisant pas partie de l'union, qui sont domiciliés ou ont des établissements industriels ou commerciaux effectifs et sérieux sur le territoire de l'un des Etats de l'Union.

II. — L'article 4 aura la teneur suivante :

Art. 4.— Celui qui aura régulièrement fait le dépôt d'une demande de brevet d'invention, d'un dessin ou modèle industriel, d'une marque de fabrique ou de commerce, dans l'un des Etats contractants, jouira, pour effectuer le dépôt dans les autres Etats, et

Digitized by Google

sous réserve des droits des tiers, d'un droit de priorité pendant les délais déterminés ci-après.

En conséquence, le dépôt ultérieurement opéré dans l'un des autres Etats de l'union, avant l'expiration de ces délais, ne pourra être invalidé par des faits accomplis dans l'intervalle, soit, notamment, par un autre dépôt, par la publication de l'invention ou son exploitation, par la mise en vente d'exemplaires du dessin ou du modèle, par l'emploi de la marque.

Les délais de priorité mentionnés ci-dessus seront de douze mois pour les brevets d'invention et de quatre mois pour les dessins ou modèles industriels ainsi que pour les marques de fabrique ou de commerce.

III. — — Il est inséré dans la convention un article 4 *bis* ainsi conçu :

Art. 4 *bis*. — Les brevets demandés dans les divers Etats contractants par des personnes admises au bénéfice de la convention, aux termes des articles 2 et 3, seront indépendants des brevets obtenus pour la même invention dans les autres Etats adhérents ou non à l'union.

Cette disposition s'appliquera aux brevets existants au moment de sa mise en vigueur.

Il en sera de même en cas d'accession de nouveaux Etats, pour les brevets existants de part et d'autre au moment de l'accession.

IV. — Il est ajouté à l'article 9 deux alinéas ainsi conçus :

« Dans les Etats dont la législation n'admet pas la saisie à l'importation, cette saisie pourra être remplacée par la prohibition d'importation.

« Les autorités ne seront pas tenues d'effectuer la saisie en cas de transit. »

V. — L'article 10 aura la teneur suivante :

Art. 10. — Les dispositions de l'article précédent seront applicables à tout produit portant faussement comme indication de provenance, le nom d'une localité déterminée, lorsque cette indication sera jointe à un nom commercial fictif ou emprunté dans une intention frauduleuse.

Est réputé partie intéressée tout producteur, fabricant ou commerçant engagé dans la production, la fabrication ou le commerce de ce produit, et établi soit dans la localité faussement indiquée comme lieu de provenance, soit dans la région où cette localité est située.

VI. — Il est inséré dans la convention un article 10 *bis* ainsi conçu :

Art. 10 *bis*. — Les ressortissants de la convention (art. 2 et 3) jouiront, dans tous les Etats de l'union, de la protection accordée aux nationaux contre la concurrence déloyale.

VII. — L'article 11 aura la teneur suivante :

Art. 11. — Les Hautes Parties contractantes accorderont, conformément à la législation de chaque pays, une protection temporaire aux inventions brevetables, aux dessins ou modèles industriels, ainsi qu'aux marques de fabrique ou de commerce, pour les produits qui figureront aux expositions internationales officielles ou officiellement reconnues, organisées sur le territoire de l'une d'elles.

VIII. — L'article 14 aura la teneur suivante :

Art. 14. — La présente convention sera soumise à des revisions périodiques en vue d'y introduire les améliorations de nature à perfectionner le système de l'union.

A cet effet, des conférences auront lieu successivement, dans l'un des Etats contractants, entre les délégués desdits Etats.

IX. — L'article 16 aura la teneur suivante :

Art. 16. — Les Etats qui n'ont point pris part à la présente convention seront admis à y adhérer sur leur demande.

Cette adhésion sera notifiée par la voie diplomatique au gouvernement de la Confédération suisse, et par celui-ci à tous les autres.

Elle emportera, de plein droit, accession à toutes les clauses et admission à tous les avantages stipulés dans la présente convention, et produira ses effets un mois après l'envoi de la notification faite par le gouvernement suisse aux autres Etats unionistes, à moins qu'une date postérieure n'ait été indiquée par l'Etat adhérent.

Art. 2. — Le protocole de clôture annexé à la convention internationale du 20 mars 1883 est complété par l'addition d'un numéro 3 *bis* ainsi conçu :

« 3 *bis*. Le breveté, dans chaque pays, ne pourra être frappé de déchéance pour cause de non exploitation qu'après un délai minimum de trois ans, à dater du dépôt de la demande dans le pays dont il s'agit, et dans le cas où le breveté ne justifierait pas des causes de son inaction. »

Art 3. — Le présent acte additionnel aura même valeur et durée que la convention du 20 mars 1883.

Il sera ratifié, et les ratifications en seront déposées à Bruxelles, au Ministère des Affaires étrangères, aussitôt que faire se pourra, et au plus tard dans le délai de dix-huit mois à dater du jour de la signature.

Il entrera en vigueur trois mois après la clôture du procès-verbal de dépôt.

En foi de quoi les plénipotentiaires respectifs ont signé le présent acte additionnel.

Fait à Bruxelles, en un seul exemplaire, le 14 décembre 1900.

Digitized by Google

(*A suivre.*)

ÉTUDE SUR L'ESSENCE DE VERVEINE DE GRASSE

PAR EUGÈNE THEULIER

Ingénieur-Chimiste
Chef du Laboratoire de la Maison LAUTIER Fils de Grasse
(Matières premières de Parfumerie).

L'essence qui fait l'objet de cette étude a été obtenue par distillation des feuilles du *Verbena triphilla L.*, famille des Verbénacées, cultivé aux environs de Grasse. 180kg. d'herbe fraîche ont fourni 130gr. d'essence, ce qui donne un rendement de 0,072 pour 100.

Après filtration, l'essence obtenue présentait les caractères suivants :

Densité à 13°.....	0,919	Ethers en acétate de linalyle.....	11,20 %
Pouvoir rotatoire.....	— 16°20'		

Solubilité : Insoluble dans l'alcool à 80°; soluble dans un volume d'alcool à 90°; par addition subséquente d'alcool, on n'obtient pas un trouble, mais la séparation de petites lamelles blanches, très brillantes. Quand on effectue le dosage des éthers, la solution de potasse alcoolique provoque immédiatement une vive teinte rouge.

La coloration de l'essence au sortir de l'alambic est d'un beau jaune clair; son odeur rappelle celle de l'essence de lemongrass, mais avec moins de violence dans le parfum et une odeur citronnée moins prononcée. C'est une erreur de dire que son parfum se rapproche de celui de la citronnelle; il en est tout à fait différent et rend très bien l'odeur de la plante avant sa distillation. Après saponification des éthers, l'essence devient bleu foncé, elle prend en outre une odeur camphrée très prononcée.

Par action du froid (mélange de glace et de sel), il se dépose une petite quantité de produits solides. L'essence séparée de ce dépôt par filtration devient soluble en toutes proportions dans l'alcool à 90°; c'est donc ce corps qui se précipite par action de l'alcool à 90° sur l'essence primitive. Pour les 130gr. ainsi traités, après lavage à l'alcool et purification, on a obtenu 0gr.,300 de produit. Ce composé est blanc, son aspect cireux. Il est difficilement soluble dans l'alcool fort, cependant à l'ébullition il s'en dissout un peu, mais par refroidissement la presque totalité se précipite. Il ne présente pas de forme cristalline, sous le microscope on aperçoit de petites masses rondes. Il a été purifié par dissolution dans l'alcool bouillant, le froid le laisse déposer sous forme de petites lamelles que l'on sépare par filtration; sur le filtre toutes ces particules s'agglomèrent et forment une pellicule unie, très brillante comme des écailles d'ablette. Le point de fusion de ce corps est situé à 62°,5.

100gr. d'essence de verveine ont été débarrassés des aldéhydes d'après les indications de TIEMANN, par traitement au sulfite de soude, bicarbonate de soude et agitation pendant deux jours. La solution sulfitique des aldéhydes est décantée et épuisée à l'éther; la partie non entrée en combinaison est séparée, lavée et filtrée, son poids est de 75gr. La solution aqueuse traitée par la soude donne les aldéhydes dont le poids est de 20gr.,800.

Je ne m'occuperai ici que de la partie non aldéhydique, les aldéhydes ayant été étudiés par MM. KERSCHBAUM. Les 75gr. obtenus sont séchés au sulfate de soude et filtrés; leurs propriétés sont les suivantes :

Densité à 15°.....	0,920	Pouvoir rotatoire.....	— 22°

64gr. sont fractionnés sous une pression de 14mm. La distillation commence à 63°. De 63° à 70°, il passe 10gr.,650 d'une densité de 0,856 à 15° et possédant un pouvoir rotatoire de — 39°30'; entre 70-85°, il passe 6gr.,200 de densité 0,8581 à 15° et possédant un pouvoir rotatoire de 54°28'; entre 85-100°, il ne distille que 2gr.,380 possédant une densité de 0,8592 à 15°; de 100°, le thermomètre monte rapidement à 120° et de 100 à 132, on recueille 7gr.,310 de densité 0,9088 à 15° et de pouvoir rotatoire — 9°20'; la cinquième fraction de 132° à 140° donne 9gr.,350, densité 9,089 à 15°, pouvoir rotatoire — 10°16'; de 140 à 150° 7gr.,540, densité 0,922 à 15°, pouvoir rotatoire — 8°; de 150 à 162°, 8gr., densité 0,9544 à 15°, pouvoir rotatoire — 0°14'. Ces résultats, mis sous forme de tableau, nous donnent:

	Température de distillation.	Poids.	Densité à 15°.	Pouvoir rotatoire.
I.....	63-70°	10gr.,650	0,856	— 39°30'
II.....	70-85	6 ,200	0,8581	— 54°28
III.....	85-100	2 ,380	0,8592	—
IV.....	100-132	7 ,310	0,9088	— 9°20'
V.....	132-140	9 ,350	0,9089	— 10°16'
VI.....	140-150	7 ,540	0,922	— 8°
VII.....	150-162	8	0,9544	— 0°14'
Résidu.....	—	11 ,870	—	—
Pertes.....	—	0 ,700	—	—
		64gr.,000		

Digitized by Google

De l'examen des quatre premières fractions, on voit que le pouvoir rotatoire de — 39°30′ monte à 54°28′ pour redescendre à — 9°20′; cette brusque variation nous indique donc au début au moins deux terpènes, dont le plus important forme la fraction II. Les fractions IV et V ont la même densité et des pouvoirs rotatoires très peu différents, de plus on peut dire que le fractionnement s'est opéré de 120 à 140°, nous aurons donc dans ces groupes un composé important à rechercher; enfin la densité augmentant et le pouvoir rotatoire diminuant graduellement, la portion VII doit renfermer un corps à point d'ébullition élevé, de forte densité et à peu près inactif.

Pour un examen plus approfondi, les parties I, II, III sont réunies et 13gr.,400 sont distillés à la pression ordinaire dans un appareil à distillation fractionnée. Le thermomètre monte aussitôt à 173°,5 et la portion la plus importante passe entre 173°,5 et 176°, les autres fractionnements sont très faibles. On a obtenu :

	Température de distillation.	Poids.	Densité à 22°.	Pouvoir rotatoire.
	—	—	—	—
1).....	173,5-176°	8gr.,800	0,851	— 53°30′
2).....	176-178°	1 ,250	—	—
3).....	178-183°	0 ,980	—	—
Résidu.....	—	1 ,870	—	—
Pertes.....	—	0 ,500	—	—
		13gr.,400		

La fraction 1) est traitée en solution acétique par du brome en ayant soin de bien refroidir; l'absorption se fait très rapidement au début, puis elle devient plus lente vers la fin. Plusieurs heures après l'addition de brome, il se forme au fond du récipient un léger dépôt que l'on essore entre deux feuilles de papier; on obtient de la sorte quelques petits fragments solides, mais dont le point de fusion n'est situé qu'à 96°,5. Cette différence avec le point de fusion du tétrabromure de limonène provient sans nul doute de ce que le produit obtenu est resté souillé d'impuretés; vu la faible quantité du dépôt, il ne fallait pas songer à une purification. Néanmoins, d'après ce qui précède, on peut affirmer presque sûrement que parmi les terpènes de l'essence de verveine de Grasse se trouve le limonène gauche.

Les fractions IV et V, qui ont des propriétés voisines, sont réunies et triturées avec du chlorure de calcium bien sec, puis le tout est abandonné plusieurs heures dans un exsiccateur refroidi. La bouillie formée s'est prise en masse, laquelle après un broyage est traitée par de l'éther de pétrole léger à plusieurs reprises, de façon à bien laver le composé formé. Après dessiccation, celui-ci abandonne avec l'eau environ 3gr. de liquide qu'on lave à plusieurs reprises à l'eau. Le composé obtenu présente bien l'odeur du géraniol; oxydé par le mélange chromique, il donne un corps à odeur de citral. Un essai fait pour caractériser le citral par formation d'acide citrylnaphtocinchoninique a donné un précipité si faible qu'il a été impossible de prendre le point de fusion; mais la combinaison avec le chlorure de calcium et l'oxydation sont deux points qui peuvent caractériser le géraniol.

D'après les propriétés de la fraction VII, nous pouvons avoir affaire soit à un alcool sesquiterpénique, soit à une sesquiterpène; mais après un essai d'acétylation resté infructueux, il n'y a que l'hypothèse de la présence d'un sesquiterpène qui soit valable. Le peu de matière en jeu ne nous a pas permis d'isoler ce sesquiterpène et d'en déterminer les principales propriétés.

En résumé, ce travail nous apprend que l'essence de verveine de Grasse possède une faible proportion d'aldéhyde, 20,80 pour 100. Elle est en outre caractérisée par la présence d'un stéaroptène fondant à 62°,5, se séparant facilement de l'essence par refroidissement. Sa solubilité est très faible, puisqu'elle ne se dissout que dans l'alcool à 90°; par contre, sa densité est très élevée grâce à la présence d'un sesquiterpène. En dehors du cristal déjà reconnu, on peut admettre dans cette essence comme principaux constituants :

1° Le limonène gauche; 2° Le géraniol; 3° Un sesquiterpène.

Grasse, Septembre 1902.

Digitized by Google

SUR LE DOSAGE DE L'AMMONIAQUE

DANS

LES PRODUITS VÉGÉTAUX ET EN PARTICULIER DANS LA BETTERAVE ET LES PRODUITS DE LA SUCRERIE ET DE LA DISTILLERIE

PAR E. SELLIER

Chimiste en chef au Laboratoire VIVIEN.

PREMIÈRE PARTIE

Le dosage de l'azote ammoniacal dans les végétaux offre un assez vif intérêt, puisque la teneur en ammoniaque, comparée à celle en phosphore, a permis dans certains cas à quelques auteurs de conclure que ces corps se trouvent combinés à l'état d'un sel bien défini, le phosphate ammoniaco-magnésien. Je m'abstiens pour le moment de porter un jugement sur l'exactitude de cette théorie, je ne l'ai citée que pour montrer l'intérêt spéculatif qui s'attache au dosage de l'azote ammoniacal dans les végétaux.

Au point de vue industriel, ce dosage est très souvent important aussi bien en sucrerie qu'en distillerie, quand on étudie les migrations et transformations des produits azotés pendant les différentes opérations de la fabrication du sucre ou de l'alcool ; dans le premier cas, on obtient par le dosage de l'ammoniaque des renseignements très intéressants sur l'épuration, la fixité relative de l'alcalinité, etc. ; dans le second cas, les teneurs en ammoniaque des moûts et des vins fourniraient des données précieuses sur la nutrition azotée de la levure, sur les transformations de certains composés azotés des moûts, mais je dois constater que jusqu'à présent il n'a été fait rien de semblable en distillerie agricole.

Pour que les conclusions consécutives de ces recherches aient quelque valeur, il faut évidemment que le chimiste soit en possession d'un procédé analytique d'abord exact et autant que possible rapide et commode.

Je me suis proposé de rechercher si ce procédé existe et au besoin d'en créer un. J'ai actuellement rempli la première partie de ce programme et dans les lignes qui vont suivre, je veux exposer les résultats des expériences qui en font l'objet. Je crois utile de faire d'assez nombreuses citations des travaux de mes devanciers, car, si je m'en refère aux publications récentes, bien des faits intéressant la question traitée ici, ont déjà été publiés, soit en France soit à l'étranger, sans qu'on leur ait accordé l'attention qu'ils méritent.

Le dosage de l'ammoniaque peut se faire : 1° par déplacement direct, c'est-à-dire en traitant le produit à analyser par une base fixe, à froid ou à chaud, recueillant dans un liquide acide titré l'ammoniaque qui se dégage, et évaluant celle-ci soit par titrage de la quantité d'acide non neutralisée, soit par précipitation à l'état de chloroplatinate d'ammoniaque et pesée du platine entré en combinaison ;

2° Par précipitation préalable et détermination de l'ammoniaque séparée soit d'après le poids de ce précipité ou de l'un de ses éléments, soit par déplacement, ce qui nous ramène au premier cas ;

3° Par colorimétrie ; ce procédé n'est applicable que dans le cas où il n'y a que des quantités très minimes d'azote ammoniacal et aussi lorsqu'une séparation préalable par distillation n'a pas d'inconvénients.

Je crois inutile de décrire et de discuter ici les différents dispositifs proposés pour déplacer l'ammoniaque ; tous conduisent au résultat visé plus ou moins rapidement. Dans mes essais, j'ai utilisé le dispositif décrit par MM. VIVIEN et GOUTHIÈRE[1], légèrement modifié ; j'ai supprimé le tube à entonnoir toutes les fois où l'on n'a pas à verser de soude caustique dans un liquide neutre ou trop peu acide ; le flacon conique contenant l'acide titré baigne dans l'eau froide contenue dans une petite cuvette. De cette façon on retarde le moment où la vapeur traverse le liquide sans se condenser.

Dans les produits végétaux on ne peut employer indifféremment n'importe quelle base fixe pour déplacer l'ammoniaque ; on sait que la potasse, la soude, la chaux à l'état d'hydrates et agissant à la température de l'ébullition, donnent des résultats trop forts. Cela est dû à ce que ces produits végétaux contiennent des composés azotés qui commencent déjà à se décomposer dans ces conditions, en donnant lieu à un dégagement d'ammoniaque. En fait, tous les composés végétaux azotés, traités par des alcalis dégagent leur azote à l'état d'ammoniaque ; pour la plupart d'entre eux il faut opérer à la température du rouge (procédé WILL et WARENTRAPP). Mais il en existe qui fixent très facilement les éléments de l'eau pour régénérer l'ammoniaque. Cette réaction peut se faire par la seule action de

1. VIVIEN et GOUTHIÈRE, *Bl. sucr. et dist.*, 13, 942.

Digitized by Google

l'eau agissant à température élevée, mais l'hydratation est très favorisée par l'action d'un acide ou d'un alcali.

Parmi ces corps nous citerons : l'asparagine, la glutamine; d'autres amides simples, l'urée, l'acide cyanhydrique, l'oxamide se comportent de même, mais on ne les rencontre pas dans les produits végétaux, ou du moins ce n'est que très rarement et dans des cas spéciaux que nous n'avons pas à envisager ici; nous ne nous occuperons que de l'asparagine et de la glutamine.

Ces deux corps sont les amides correspondant à deux acides amidés, l'acide aspartique et l'acide glutamique; tous deux existent dans la betterave et en général dans tous les végétaux lorsqu'on les examine à un stade où la végétation utilise les produits azotés accumulés comme réserves dans une racine, un bulbe, ou une graine; ils constituent une partie des produits de migration formés sous l'action d'enzymes spéciaux agissant sur les albuminoïdes.

L'hydratation donne de l'acide amidé et de l'ammoniaque qui se combinent et forment le sel ammoniacal correspondant.

Avec l'asparagine on a :

$$C^4H^8Az^2O^3 + H^2O = C^4H^6AzH^4AzO^4$$

Avec la glutamine :

$$C^5H^{10}Az^2O^3 + H^2O = C^5H^8AzH^4AzO^4$$

Si la décomposition est obtenue avec un acide, on met l'acide amidé en liberté et on obtient le sel ammoniacal de l'acide :

Par exemple avec l'acide chlorhydrique :

$$\text{Asparagine : } C^4H^8Az^2O^3 + HCl + H^2O = C^4H^7AzO^4 + AzH^4Cl$$
$$\text{Glutamine : } C^5H^{10}Az^2O^3 + HCl + H^2O = C^5H^9AzO^4 + AzH^4Cl$$

Quand on fait agir un alcali on met l'ammoniaque en liberté et on forme le sel amidé de la base employée.

Par exemple avec la soude :

$$\text{Asparagine : } C^4H^8Az^2O^3 + NaOH = C^4H^6NaAzO^4 + AzH^3$$
$$\text{Glutamine : } C^5H^{10}Az^2O^3 + NaOH = C^5H^8NaAzO^4 + AzH^3$$

La moitié de l'azote de l'amide est combinée sous forme d'ammoniaque; c'est cette portion d'azote que dans la suite de ma note je désignerai sous le nom *d'azote ammonisable*.

Ces réactions indiquent bien pourquoi l'on a proscrit la potasse, la soude et la chaux pour le déplacement de l'ammoniaque dans les produits végétaux.

Quand on étudie le mécanisme de ces transformations on constate qu'elles sont d'autant plus complètes et plus rapides que l'on opère à température plus élevée et en présence d'une plus grande quantité d'alcali.

C'est pourquoi on croyait que la chaux, étant donnée sa solubilité relativement faible, pouvait être utilisée en opérant d'après le procédé Schloesing, c'est-à-dire en opérant sous une cloche, faisant agir l'alcali à froid et absorbant l'ammoniaque dégagée avec de l'acide titré contenu dans une coupelle.

Ce procédé a deux défauts; d'abord, la chaux hydratée attaque très bien l'asparagine et la glutamine à froid.

Voici les résultats des essais faits dans ce sens par Schulze et Bosshard[1].

	Azote dégagé après 48 h. de contact avec la chaux.	Azote dégagé après 5 j. de contact avec la chaux.	Soit % de l'azote ammonisable.
0gr.,2 d'asparagine ont donné.....	0,000714	—	3,82
0 ,2 — —	0,000357	—	1,91
0 ,2 — —	0,000357	—	1,91
0 ,2 — —	0,000357	—	1,91
0 ,2 — —	—	0,001327	7,1
0 ,2 — —	—	0,001706	9,13
0 ,2 de glutamine ont donné.....	0,00872	—	45,4
	Après 72 h.		
0 ,2 — —	0,00926	—	48,3
0 ,2 — —	—	0,016492	85.9
		Après 10 j.	
0 ,2 — —	—	0,016984	88,5

1. Cité d'après W. H. Bresler. *Die deutsche Zuckerindustrie*, 1902, 27, n° 1.

Digitized by Google

Bresler (*loc. cit.*), opérant sur 2 gr. d'asparagine a recueilli après 48h. de contact avec le lait de chaux, à froid, 0,0077 d'azote ammoniacal.

Avant la publication de Bresler j'avais fait moi-même l'essai suivant : Quelques centigrammes d'asparagine furent mis en dissolution dans 20cc d'eau distillée, puis additionnés d'un volume égal de lait de chaux (à 20° B. environ) ; immédiatement après le mélange j'ai filtré une petite portion du liquide trouble et j'ai essayé le filtrat au réactif de Nessler ; la réaction était négative. J'ai refait la même épreuve après un contact de 24h., et cette fois, j'ai obtenu une coloration jaune très nette indiquant la présence d'ammoniaque. La dissolution d'asparagine dans l'eau se conserve assez longtemps sans donner la réaction des sels ammoniacaux, et encore il est probable que les actions microbiennes interviennent avant celle de l'hydratation proprement dite, car, dans le *Dictionnaire* de Wurtz, il est dit que les solutions d'asparagine se conservent bien.

Un autre reproche à faire au procédé Schloesing, est le défaut de sensibilité ; il faut des doses assez notables d'ammoniaque dans le produit mis en contact à froid avec le lait de chaux pour que l'on constate dans les deux premiers jours une absorption dans l'acide titré.

Mettant en contact avec du lait de chaux une dissolution de chlorure d'ammonium contenant 10mgr. de ce sel, je n'ai pas constaté après 24h., de neutralisation de l'acide décinormal placé sous la même cloche. Berthelot[1] n'a obtenu que le quart de l'azote après trois jours de contact, en traitant 0gr.,275 de sel ammoniac, tandis que Schulze et Bosshard[2] ont obtenu en moyenne pour trois dosages 98,1 °/o de l'azote employé après un repos de trois jours ; je n'ai pas d'indications précises sur les conditions (concentration, quantité de lait de chaux) dans lesquelles ces auteurs ont opéré. Bresler (*loc. cit.*) n'a pas obtenu de résultats aussi satisfaisants ; en traitant une solution de sulfate d'ammonium contenant 0gr.,1064 d'azote, cet auteur n'a retrouvé après 72h. que 72,37 °/o de l'azote ; avec 0gr.,05336 on a retrouvé après 30h. 76,65 °/o de l'azote employé ; après 92h. 78,07 °/o ; avec 0gr.,1064 d'azote on a retrouvé après 216h. 93,4 °/o, après 14j. 98,3 °/o. Bresler a également opéré avec le chlorure d'ammonium ; avec 0gr.,1316 d'azote il a retrouvé après 72h. 86,1 °/o ; il faut 15 jours à trois semaines de contact pour avoir la totalité de l'azote ammoniacal mis en œuvre. Dans tous ses essais Bresler opérait sur un vol. de 50cc. de liquide ammoniacal traité par 200cc. de lait de chaux.

Il est bien démontré par toutes ces expériences que le procédé Schloesing ne peut être utilisé pour doser l'ammoniaque dans les produits végétaux et que même dans les autres cas il ne donne des résultats approximatifs qu'en prolongeant le contact. Ce procédé a été généralement remplacé par le déplacement par la magnésie ; l'hydrate de cette base est encore moins soluble que l'hydrate de calcium, et on ne peut donc songer à l'employer à froid. Nous allons examiner comment se comporte la magnésie hydratée à l'ébullition.

D'après Pellet, Boussingault a étudié l'action de la magnésie sur l'asparagine et il a, paraît-il, constaté que ce corps n'est pas décomposé à la température de l'ébullition.

Berthelot a refait des expériences à ce sujet, il a constaté que 0gr.,5179 d'asparagine traités par 2gr. de magnésie en présence de 1l. d'eau ont donné après une demi-heure d'ébullition 0gr.,0014 d'azote ammoniacal soit 4 p. °/o du dédoublement normal.

Dans le *Dictionnaire* de Wurtz, L. Maquenne indique qu'après une demi-heure d'ébullition on constate les deux centièmes du dédoublement normal ; il ne précise pas les conditions de l'expérience (quantité de corps régissants, volume).

J'ai refait quelques essais en me plaçant dans les conditions ordinaires du dosage de l'ammoniaque. J'ai opéré sur deux échantillons d'asparagine ; l'un d'origine inconnue et existant dans les collections du laboratoire (L) ; l'autre fourni par la maison Poulenc (P) ; tous deux ont été analysés.

	L	P
Azote °/o.....	18,666	18,664 (moyenne de deux dosages).
Soit asparagine °/o.....	99,997	99,984

Les solutions aqueuses ne donnaient aucune réaction avec le réactif de Nessler.

Ce sont ces deux échantillons d'asparagine qui m'ont servi pour toutes mes expériences.

Pour la facilité des renvois je laisse à chaque essai son numéro d'ordre.

1. Berthelot. *Chimie végétale et agricole*, 4, 246.
2. Cité d'après Bresler (*loc. cit.*)

Digitized by Google

Essais 15-16. — 0gr.,25 d'asparagine dissous dans l'eau + 1gr. MgO + de l'eau pour faire 200cc., distillés en chauffant le ballon sur une toile métallique.

Après 1/2 h. d'ébullition on trouve °/o d'asparagine.

	L	P
Azote ammoniacal	0,556	0,444
Après une seconde 1/2 h.	0,472	0,388
Soit après une heure	1,028	0,832
Soit °/o de l'azote total	5,3	4,3

ou 10,6 et 8,6 °/o du dédoublement normal.

Essai 21. — 0gr.,25 d'asparagine P dissous dans l'eau + 1gr. MgO + H^2O pour faire 200cc., distillés en chauffant le ballon dans un bain de chlorure de calcium; on opère dans ces conditions, car dans les essais 15 et 16, la surface du ballon en contact avec la toile métallique pouvait avoir une température relativement élevée qui favorisait la décomposition de l'asparagine.

	Après 1/2 h. d'ébullition.	Après une seconde 1/2 h.
Azote ammoniacal °/o d'asparagine....	0,525	0,414

soit après une heure 0gr.,939 d'azote représentant 5 °/o de l'azote total ou 10 °/o du dédoublement normal.

Essai 22. — Pour être certain que c'était bien l'ammoniaque qui se dégageait, j'ai refait l'essai suivant :

0gr.,25 d'asparagine P dissous dans 200cc. d'eau + 1gr. de magnésie, distillés pendant 1h.; les vapeurs sont condensées dans une solution étendue d'HCl; ce dernier liquide est concentré au bain-marie pour éviter les pertes d'ammoniaque par dissociation, on précipite par le chlorure platinique, traite par l'alcool et détermine le poids du platine précipité comme dans le dosage ordinaire.

Pour °/o d'asparagine j'ai obtenu 7,60 de platine correspondant à 1,083 d'azote, soit 5,8 °/o de la quantité totale ou 11,6 °/o du dédoublement normal.

Dans ces essais, j'ai employé de la magnésie commerciale, dite magnésie calcinée légère chimiquement pure; il pouvait se faire que ce produit retînt encore une petite quantité d'alcali caustique qui faussait mes résultats; les expériences suivantes montrent que cette crainte n'était pas fondée.

2gr. de magnésie ont été mis en contact avec 200cc. d'eau bouillante (pour éviter la dissolution de MgO par CO^2 dissous) et on a laissé reposer une nuit; puis on a agité fréquemment pendant une journée; une partie du liquide a été filtrée et l'alcalinité déterminée exactement sur le filtrat. J'ai trouvé pour 50cc. : 0,00149 MgO, soit une partie de magnésie pour 33.556 d'eau.

Le même titrage après 48h. a donné 0,00158 MgO pour 50cc. soit une partie de magnésie pour 31.645 d'eau.

Dans la littérature spéciale, il n'existe pas beaucoup de renseignements sur la solubilité de la magnésie. L'Officine de Dorvault indique 1/3142; le Dictionnaire de Würtz (T. 3) donne à 15° une partie de magnésie pour 5.800 p. d'eau d'après O. Henry, pour 16.000 d'après Dalton, pour 36.000 parties d'eau bouillante d'après Fyfe.

Les chiffres que j'ai constatés sont bien inférieurs à ceux de ces auteurs; ils indiquent dans tous les cas que le produit sur lequel j'ai opéré ne contenait pas d'alcali caustique.

Pour plus de certitude j'ai encore refait les essais suivants :

J'ai préparé de l'hydrate de magnésium en précipitant une solution de sulfate de magnésium par une quantité insuffisante de lessive de soude; le précipité obtenu fut lavé abondamment et le lavage complété comme suit. Une partie du précipité fut introduite dans un flacon bouché à l'émeri, recouvert d'un grand volume d'eau, bien agité et abandonné au repos jusqu'à décantation nette. On enlève le liquide clair, qu'on remplace par de l'eau distillée et ainsi de suite; cette opération fut répétée jusqu'à ce que les alcalinités des liquides décantés fussent sensiblement constantes; entre chaque décantation il s'écoulait toujours au moins 8 à 9h.; au dernier titrage il y avait contact depuis 72h. et j'ai trouvé comme alcalinité 0,00198 MgO pour 50cc. d'eau, soit une partie de magnésie pour 25.252 parties d'eau.

Essai 23. — 0gr.,135 d'asparagine P + 20cc. d'émulsion d'hydrate de magnésium prove-

Digitized by Google

nant de la préparation ci-dessus et correspondant sensiblement à 0gr.,311 de MgO + 200cc. d'eau distillée bouillie, distillés en chauffant au bain de chlorure de calcium :

Azote ammoniacal °/₀ d'asparagine.	
Après 1/2 h. d'ébullition	0,6168
Après une seconde 1/2 h.	0,3598
Soit pour 1 h.	0,9766

représentant 5,22 °/₀ de l'azote total ou 10,44 °/₀ du dédoublement normal.

Essai 23 bis. — 0gr.,122 d'asparagine L traités dans les mêmes conditions que pour l'essai 23 ont donné :

Azote ammoniacal °/₀ d'asparagine.	
Après 1/2 h. d'ébullition	0,6826
Après une seconde 1/2 h.	0,3413
Soit pour 1 h.	1,0239

représentant 5,47 °/₀ de l'azote total ou 10,94 °/₀ du dédoublement normal.

Essai 24. — 0gr.,126 d'asparagine P + 20cc. d'émulsion d'hydrate de Mg + 200cc. d'eau distillée bouillie, distillés en chauffant sur une toile métallique :

Azote ammoniacal °/₀ d'asparagine.	
Après 1/2 h. d'ébullition	0,6058
Après une seconde 1/2 h.	0,3178
Soit pour 1 h.	0,9236

représentant 4,94 °/₀ de l'azote total ou 9,88 °/₀ du dédoublement normal.

La quantité de magnésie en excès n'était pas très considérable, puisqu'on en employait seulement 0gr.,300 environ et que :

0gr.,135 d'asparagine exigent pour être saturés	0,018 MgO
0 ,122 — —	0,016 —

Je crois que les conditions des essais que je viens d'exposer ont été assez sévèrement choisies pour me permettre de conclure que dans les conditions ordinaires du dosage de l'ammoniaque, la magnésie décompose l'asparagine d'une façon très notable.

Je cite d'après Bresler (*loc. cit.*) les résultats obtenus par Schulze et Bosshard ; il n'y a pas d'indications sur les conditions des expériences.

0gr.,2 d'asparagine ont donné 0,00177 et 0,001419 d'azote ammoniacal soit 9,5 et 7,5°/₀ du dédoublement normal.

Bresler a trouvé après distillation avec MgO pendant 1h.1/2, pour 1gr. d'asparagine 0,0042 d'azote ammoniacal soit 4,5 °/₀ du dédoublement normal.

Je rappelle que la publication de Bresler est postérieure à mes essais.

L'action de l'hydrate de magnésium sur la glutamine est moins bien précisée que pour l'asparagine, parce que la glutamine est très difficile à préparer; elle se dédouble avec une très grande facilité en ammoniaque et acide glutamique et les conditions de la séparation[1] sont telles que l'on obtient plus d'acide amidé que de glutamine pure; le mieux est encore d'opérer par synthèse en partant de l'acide glutamique.

Rümpler (*loc. cit.*, p. 362) rapporte que Schulze et Barbieri ont constaté que la glutamine donne par distillation avec la magnésie environ 33 °/₀ de l'azote ammonisable.

Bresler (*loc. cit.*) donne d'après Schulze et Bosshard les chiffres suivants :

0gr.,2013 de glutamine fournissent 0,006396 d'azote ammoniacal correspondant à 33,1 °/₀ du dédoublement normal; dans deux autres essais on a constaté 29,2 et 33.3°/₀.

En distillant pendant 1h.1/2, 0gr.,2 de glutamine avec de la magnésie, Bresler a obtenu 0,00983 d'azote ammoniacal soit 51,2°/₀ du dédoublement normal.

Le dédoublement est encore plus net qu'avec l'asparagine.

L'action de la magnésie sur ces amides peut encore se déduire d'un autre ordre de faits; quand on distille du jus ou de la pulpe de betterave avec de la magnésie, on constate qu'il faut distiller très longtemps avant que le dégagement d'ammoniaque puisse être considéré comme terminé. Dans les dosages d'ammoniaque dans les mélanges salins, le déplacement est beaucoup plus rapide et dans un grand nombre de dosages, j'ai constaté, par distillation fractionnée, que la totalité de l'ammoniaque est expulsée après une demi-heure d'ébullition. Le dégagement continu de l'ammoniaque constaté avec les produits végétaux est tout simplement dû à la décomposition des amides et il se poursuit tant que

1. Voyez pour la préparation de la glutamine : Rümpler, *Die Nichtzuckerstoffe*, 295, et Dictionnaire de Wurtz, 2e supplément.

Digitized by Google

le dédoublement n'est pas complet. Je cite à titre d'exemple quelques essais faits sur des jus et des pulpes.

Essai 1. — Betteraves fourragères blanches à collet vert, 5 août 1901.

25gr. de pulpe fraîche + 200cc. d'eau + 2gr. de magnésie

1re demi-heure de distillation, azote ammoniacal °/₀ gr.	0,01562
2e — — °/₀ gr.	0,00767
	0,02329

Essai 4. — Jus provenant des betteraves employées pour l'essai 1.

25cc. de jus + 200cc. d'eau + 2gr. de magnésie.

1re demi-heure de distillation, azote ammoniacal °/₀ cc.	0,0134
2e — — °/₀ cc.	0,0087
	0,0221

Essai 6. — Betteraves sucrières, 15 août 1901.

25gr. de pulpe fraîche + 200cc. d'eau + 2gr. de magnésie.

1re demi-heure de distillation, azote ammoniacal °/₀ gr.	0,0126
2e — — °/₀ gr.	0,0075
	0,0201

Essai 9. — Jus provenant des betteraves employées pour l'essai 6.

25gr. de jus + 200cc. d'eau + 2gr. de magnésie.

1re demi-heure de distillation, azote ammoniacal °/₀ cc.	0,0158
2e — — °/₀ cc.	0,0063
	0,0221

Je pourrais multiplier ces exemples mais tous conduiraient à la même conclusion.

Ce dégagement continu d'ammoniaque par l'ébullition avec la magnésie avait déjà été constaté, notamment par PELLET, mais cet auteur l'attribuait à la lenteur de la décomposition du phosphate ammoniaco-magnésien par la magnésie, lorsque ce sel se trouve en présence de matières organiques; PELLET disait également que la magnésie était impuissante à décomposer ce sel et pour obvier à cet inconvénient, il recommandait[1] de traiter 5gr. de matière sèche par 100cc. d'eau et 5cc. d'acide chlorhydrique, pendant deux heures au bain-marie; le tout est saturé par 5 à 6gr. de magnésie et on distille dans l'appareil SCHLÖSING. Ce traitement par l'acide chlorhydrique avait pour but de dissoudre le phosphate ammoniaco-magnésien et ce n'est qu'après ce traitement que l'on obtenait des résultats concordants.

J'examinerai tout à l'heure quelle peut être l'action véritable de l'acide chlorhydrique sur les éléments de la pulpe ou du jus, pour le moment je ne m'occuperai que du phosphate ammoniaco-magnésien.

Je ferai d'abord remarquer que si le suc des cellules des betteraves contenait du phosphate ammoniaco-magnésien à l'état insoluble, ce sel existerait en gros cristaux de forme bien caractéristique; or l'examen microscopique de coupes faites dans des betteraves normales ou dans un état pathologique spécial ne m'a jamais montré de cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien; mon ami GESCHWIND dont on connaît les beaux travaux sur l'anatomie de la betterave n'a jamais signalé non plus de cristallisations de ce genre. Dans la littérature spéciale je n'ai trouvé qu'une indication assez vague de L'HÔTE[2], d'après laquelle « le microscope fait voir dans le jus de betterave des cristaux de phosphate ammoniaco-magnésien ».

Ceci dit pour l'existence du phosphate-ammoniaco-magnésien cristallisé dans la betterave ; dans la suite de cette note, on verra que l'hypothèse n'était pas mieux fondée, lorsqu'elle se basait sur les rapports des quantités de phosphore et d'azote ammoniacal.

Dans une note parue précédemment dans cette revue[3], j'ai cité les opinions de BERTHELOT et SCHLÖSING relativement à l'action de la magnésie sur le phosphate ammoniaco-magnésien, à l'ébullition; lors de la rédaction de cette note, je n'avais sous la main d'autres documents que l'analyse des séances de l'Académie des Sciences donnée par le *Moniteur scientifique* du Dr QUESNEVILLE; depuis j'ai retrouvé dans le *Traité de Chimie végétale et agricole*[4] de M. BERTHELOT des indications plus détaillées sur les expériences de cet auteur.

1. H. PELLET, Etudes nouvelles sur les jus et pulpes de diffusion, Paris, 1880, 61 et 207.
2. *Bl. sucr. et dist.*, 9, 783.
3. E. SELLIER, Quelques observations sur le phosphate ammoniaco-magnésien, *R. G. C.*, 1902, 5, 577.
4. 4, 239.

Digitized by Google

Les différences de nos résultats ne peuvent pas encore être expliquées d'une manière absolument définitive, mais j'ai du moins constaté que BERTHELOT s'était placé dans des conditions tout autres que celles dans lesquelles j'ai opéré. Je cite textuellement le passage où BERTHELOT indique sur quel produit il a fait ses expériences.

« Ce sel (le phosphate ammoniaco-magnésien) a été préparé par précipitation[1] et lavages jusqu'à ce qu'il prît l'apparence cristalline, puis il a été maintenu quelque temps à 100°; opération qui a eu pour résultat, prévu d'ailleurs, de lui faire perdre une partie de son eau et son ammoniaque. Après l'avoir subie et dans l'état où nous l'avons mis en œuvre, il contenait seulement 7,6 d'azote. La dessiccation lui avait fait perdre un sixième environ de son ammoniaque (d'après l'analyse complète) c'est-à-dire la portion d'ammoniaque la plus facilement déplaçable ».

Je rappelle que les sels sur lesquels j'ai opéré ont été, après lavage, desséchés lentement à la température ordinaire sur du chlorure de calcium. Il semble donc que les différences de nos résultats deviennent moins étonnantes après ces explications; de plus, BERTHELOT a fait ses distillations sur un volume considérable de liquide (1^{l}), tandis que je mettais ma prise d'essai en suspension dans 200^{cc} d'eau seulement; c'est un fait bien connu que le déplacement de l'ammoniaque par les alcalis est d'autant plus lent que la solution sur laquelle on opère est plus étendue et BERTHELOT indique lui-même quelques pages plus loin que l'on ne parvient à un déplacement complet qu'en prolongeant l'ébullition. Les conclusions relatives au mécanisme et aux phénomènes thermodynamiques du déplacement de l'ammoniaque par la magnésie comparativement à la soude, dans les conditions des expériences, gardent évidemment toute leur valeur, mais, en ce qui concerne la pratique du dosage de l'ammoniaque, les conditions ne sont plus comparables; c'est à ce dernier point de vue que paraît s'être placé SCHLÖSING dans les expériences qu'il fit pour répondre à la communication de BERTHELOT, et on sait que les conclusions de ces deux auteurs étaient tout à fait différentes. Je puis encore citer que MAERCKER[2] a aussi constaté que l'azote du phosphate ammoniaco-magnésien est totalement déplacé par la magnésie agissant à l'ébullition.

BERTHELOT a également étudié l'action de la magnésie sur le chlorure d'ammonium et les chlorures doubles formés avec le magnésium et le zinc, mais toujours dans les mêmes conditions. J'aurai dans la suite à revenir sur la décomposition des sels doubles, mais pour le moment la question a beaucoup moins d'intérêt.

(*A suivre.*)

85e RÉUNION DE LA SOCIÉTÉ HELVÉTIQUE DES SCIENCES NATURELLES

Les naturalistes et physiciens suisses, au nombre d'environ 200, ont préludé à leur session annuelle par une séance d'affaires de leur comité central et annuel, et des délégués des diverses sociétés cantonales qui s'est tenue le dimanche 7 Septembre, à 5 heures, à l'Université de Genève. Le soir, une nombreuse et cordiale réunion a eu lieu au kiosque des Bastions.

M. le président Edouard SARASIN a souhaité à tous la bienvenue au nom du comité annuel, et M. le professeur Ph. GUYE a salué les congressistes au nom de la Société de physique de Genève.

Plusieurs savants étrangers étaient présents : Notons les noms de MM. RAMSAY, de Londres; TREUB, directeur du jardin botanique de Buitenzorg, à Java; EBERT, physicien, à Munich; BLONDLOT, de Nancy; SPRING, de Liège. Notons l'apparition d'un revenant : M. Raoul PICTET, accueilli par tous avec la plus grande joie.

La Journée de Lundi.

La première assemblée générale a été ouverte le lundi matin, à huit heures précises, à l'Aula de l'Université, sous la présidence de M. Edouard SARASIN, qui a prononcé un discours dont voici le début :

1. L'auteur ne précise pas les conditions de la précipitation ; j'ai montré dans la note citée plus haut combien ces conditions peuvent influer sur la composition du phosphate obtenu.

2. Ce renseignement m'avait été fourni il y a déjà un certain temps par le Dr RÜMPLER; c'est par suite d'un oubli qu'il n'a pas figuré dans ma première note.

Digitized by Google

« Mesdames et Messieurs, chers collègues de la Société helvétique,

« Nous sommes heureux de vous accueillir de nouveau dans ces lieux où notre Société a été fondée il y a 87 ans. Au moment où notre petite république, revenue à l'indépendance, venait de se donner à la Confédération suisse, les amis de la nature, nombreux à Genève, alors comme de tout temps, formèrent sous l'impulsion de M. Albert Gosse le plan d'unir en un seul faisceau, les Sociétés scientifiques existant dans divers cantons, et c'est ainsi que naquit la « Société helvétique des sciences naturelles ».

Outre la réunion dans laquelle elle fut fondée en 1815, sur l'initiative et sous la présidence d'Henri-Albert Gosse, notre Société a tenu, à six reprises différentes, ses assises dans notre ville : en 1820, sous la présidence du physicien Marc-Auguste Pictet, un des fondateurs de la Bibliothèque universelle dont nous avons célébré, il y a peu de temps, le centenaire ; en 1832, sous celle de l'illustre Augustin-Pyramus de Candolle, une de nos plus pures gloires scientifiques ; en 1845, en 1859 et en 1865, sous celle d'Auguste de la Rive et, en 1886, pour la dernière fois, sous celle du très regretté Louis Soret.

Je tiens à payer un juste tribut d'hommages à ces hommes éminents, qui ont jeté un si grand éclat sur notre Société, particulièrement aux deux derniers, dont le souvenir est encore si vivant pour les hommes de ma génération. »

Puis, M. Sarasin développe une intéressante communication sur les *seiches* du lac Léman et sur les phénomènes de même nature observés sur certaines autres nappes d'eau. Et après avoir conclu, par quelques considérations empreintes d'un sentiment élevé sur la tâche à venir de la Société, il déclare ouverte la 85e session de la Société helvétique des sciences naturelles.

M. Geiser, de Zurich, a présenté ensuite le rapport administratif annuel et le professeur Schrœter, le rapport financier. Il a été décidé que la prochaine réunion aurait lieu à Locarno, sous la présidence de M. le conseiller national Pioda. Puis a commencé la série des communications. M. le professeur Ramsay, de Londres, a, dans un français très pur et avec une simplicité et une bonhomie qui ajoutaient beaucoup de charme à son discours, présenté l'histoire de la découverte des cinq éléments demeurés inconnus jusqu'à lui, malgré une multitude d'analyses : l'*argon* (conquis en commun avec lord Rayleigh), l'*hélium*, le *néon*, le *krypton* et le *xénon*. Les trois derniers obtenus grâce à des distillations fractionnées faites au moyen de l'air liquide en collaboration avec M. le Dr Travers, sont, en somme, d'une extrême rareté. Il suffira, pour en donner une idée, de rappeler qu'il y a dans notre atmosphère environ une partie de krypton sur 500.000 parties d'air et une partie de xénon pour trois millions et demi de parties des autres gaz anciennement connus.

Lorsque M. Ramsay publia ses premiers travaux sur le spectre du krypton, il apprit d'un astronome anglais que ce spectre ressemble étonnamment à celui des aurores boréales. Cette coïncidence le mit sur la voie de la reproduction dans le laboratoire de ce superbe phénomène qu'Auguste de la Rive avait déjà, il y a une quarantaine d'années, réussi à synthétiser.

Grâce à leur monoatomicité, les nouveaux gaz de l'air ont une faible chaleur spécifique qui fait qu'ils se séparent plus ou moins des autres gaz dans les régions élevées de l'atmosphère où, conséquemment, ils prédominent. Or, M. Ramsay a constaté que si l'on met un pour mille d'hélium dans un autre gaz, le spectre de l'hélium devient à peine visible, tandis que si l'on mélange une partie de krypton dans 500.000 à 1.000.000 de parties d'hélium, on voit encore le spectre du krypton. C'est là une particularité de ce dernier gaz qui expliquerait pourquoi les puissantes décharges électriques illuminant les hautes régions atmosphériques lors de la production des aurores, fournissent à l'analyse un spectre analogue à celui du krypton. D'ailleurs, l'expérience confirme cette conjecture. M. Ramsay introduit dans un ballon de verre dont les pôles sont entourés d'un fil en spirale où passent les décharges d'une bobine de Rhumkorf, du krypton à très basse pression. Dans ces conditions, un anneau lumineux apparaît à chaque décharge, et si l'on vient alors à placer le ballon entre les pôles d'un fort électro-aimant, des traînées également lumineuses semblent descendre de l'anneau et reproduisent, en petit, mais très exactement, l'aspect frangé caractéristique de l'aurore boréale.

On a entendu ensuite M. le professeur Lugeon, de Lausanne, exposer une nouvelle théorie de la formation des Alpes, qui a eu l'heureuse fortune de rallier à elle la quasi unanimité des géologues alpins. Il y a quelques années, on considérait la naissance de la chaîne des Alpes comme le résultat d'un glissement sur place de l'écorce terrestre. La nouvelle théorie envisage au contraire l'immense région montagneuse comme provenant d'un déplacement de cette écorce vers le Nord. C'est ainsi que de l'Arve au Rhin et plus loin encore, le front de la chaîne est formé par des montagnes qui viennent de très loin du côté du Sud. Les vraies Alpes autochtones du front sont invisibles. Comment se sont produits ces énormes déplacements? M. Lugeon montre qu'ils ont dû se former en profon-

Digitized by Google

deur, sans qu'ils se trahissent nécessairement à la surface. Ainsi le phénomène qui a créé le relief des Alpes serait un contre-coup très faible, un simple bombement des grandes nappes de charriage.

Les Genevois n'ont pas été peu surpris d'apprendre que les Voirons, le Môle, Marcelly, et tant d'autres montagnes qui leur sont familières, sont constitués par des roches transportées du Piémont.

M. Lugeon a eu soin de rendre hommage à tous les géologues dont les patients travaux ont servi de base à ses idées synthétiques. Il a dit qu'on puise une force toujours renouvelée dans cette étude des Alpes, poussée jusque dans leurs régions les plus reculées, et il termine sa captivante conférence en citant cette phrase d'Eugène Rambert : « La nature, mère de la science, s'est réservé sur les Alpes un laboratoire où la main des hommes n'a rien arrangé ni rien dérangé, où le temps accomplit son œuvre en paix et où elle travaille aujourd'hui comme il y a mille ans. Un tel laboratoire vaut un temple. »

M. le professeur Ebert, l'éminent physicien de Munich, a entretenu la Société de ses études sur l'électricité atmosphérique envisagée au point de vue de la théorie des *ions*. Il s'agit là d'un ensemble de considérations de la plus haute importance, mais qui demanderaient un développement disproportionné à la place dont nous disposons ici. Disons seulement que les physiciens et les météorologistes ont suivi avec le plus vif intérêt, l'exposé rapide du savant professeur et admiré à la fois la précision et l'originalité de ses investigations.

Enfin, M. Théodore Turrettini a présenté, avec la haute compétence que lui reconnaissent tous les spécialistes, l'historique des efforts tentés pour utiliser les forces motrices du Rhône depuis 1708, époque à laquelle remonte la première machine hydraulique, jusqu'à 1882, date à laquelle la Ville de Genève s'est décidée à entreprendre les grands travaux que chacun de nos lecteurs connaît. Les savants étrangers ont écouté avec un intérêt croissant la genèse de cette œuvre considérable qui leur était exposée par son principal ouvrier. Et le mardi, sous la direction de celui-ci, bon nombre d'entre eux sont allés sur place prendre plus ample connaissance des résultats obtenus.

La Journée de Mardi.

La journée de mardi a été consacrée aux séances des sections : de physique et de mathématiques (introducteur : M. Lucien de la Rive) ; de chimie (introducteur : M. le professeur Amé Pictet) ; de géologie et de minéralogie (introducteur : M. le professeur Ch. Sarasin) ; de botanique (introducteur : M. Casimir de Candolle) ; de zoologie (introducteur : M. Victor Fatio) ; de physiologie et de médecine (introducteur : M. le professeur A. d'Espine)[1].

E. Y.

CORRESPONDANCE

A propos de la préparation des ferro-siliciums[2].

Paris, le 29 septembre 1902.

Monsieur le Directeur de la *Revue Générale de Chimie pure et appliquée*,
155, boulevard Malesherbes.

Cher Monsieur,

Je prends connaissance de la lettre de M. Korda sur le sujet « ferro-silicium » et désire, par ces quelques lignes, reconstituer les faits sous leur forme exacte.

Les échantillons remis par M. Korda à M. Lebeau ne constituent qu'une faible proportion de ceux qu'a eus ce savant entre les mains au cours de ses nombreuses recherches sur les siliciures de fer, et dont les premiers datent déjà de 1898.

Ces échantillons proviennent, en effet, mais pour une partie seulement, des lots exposés à la classe 24 de l'Exposition universelle de 1900, tout au moins ceux sur lesquels a été montrée la présence de Fe^2Si et FeSi dans les ferro-siliciums industriels. Ils ont été

1. Ces communications seront analysées dans le *Répertoire* aussitôt leur publication dans les *Archives des Sciences physiques et naturelles*.
2. Voyez *R. G. C.*, 1902, 5, 244.

Digitized by Google

préparés par le procédé mixte pour les produits à basse teneur, tandis que ceux à forte teneur, ont été obtenus par réduction simultanée par le charbon, de la silice et d'un minerai de fer (l'ocre, en la circonstance). L'autre partie de ces échantillons, remise plus tard que les précédents, provenait directement de l'usine de Bozel, des lots que j'y avais fait préparer dans mon service.

Mais, étant données les circonstances particulières à la suite desquelles ces produits ont été remis à M. Lebeau, M. Korda, qui avait pleine connaissance des recherches techniques auxquelles je me livrais personnellement à cette époque, aurait dû me mettre au courant de ces faits, afin de ne pas me laisser publier, en sa présence, à la Société chimique, ma première note sur les siliciures de fer, alors que par le fait même de ces circonstances que j'ignorais alors, la priorité du travail appartenait en principe à M. Lebeau.

J'ajouterai à ces quelques mots explicatifs qu'*en France*, nous avons l'habitude de considérer, au point de vue scientifique, nos chimistes et ingénieurs, à un titre quelque peu différent de celui des ouvriers chargeant et débouchant les fours électriques.

Quant à ma contribution personnelle à l'étude du ferro-silicium, M. Lebeau ne peut dire que ce qu'a pu lui rapporter M. Korda lui-même, c'est-à-dire ce que ce dernier a bien voulu dire.

Je terminerai en priant M. Korda de bien vouloir relire la correspondance qu'il a reçue comme administrateur-délégué, correspondance où se trouvent détaillées les circonstances dans lesquelles j'ai *donné ma démission motivée*.

Veuillez agréer, Monsieur le Directeur, l'assurance de mes sentiments les meilleurs.

AD. JOUVE,
Ancien ingénieur, chef de fabrication à la Compagnie générale d'Electro-Chimie.

BIBLIOGRAPHIE

CHIMIE ET PHYSIQUE THÉORIQUES

Cours de pharmacie; Edmond DUPUY, professeur de pharmacie à l'Université de Toulouse, membre correspondant de l'Académie de médecine. 2e édition, revue, corrigée et augmentée, avec la collaboration d'Henri RIBAUT, agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie. 2 vol. in-8°. T. 1er : A, Histoire et Législation pharmaceutiques ; B, Pharmacie galénique (commencement), 614 p. avec 35 fig. ; T. 2 : Pharmacie galénique (fin), 635 p. avec 42 fig. Saint-Dizier (Haute-Marne), imprimerie Thévenot. Paris, lib. Maloine (1902).

Les 2 volumes, 25 fr. Souscription à l'ouvrage complet, 4 volumes : 45 fr.

Médecine et Pharmacie chez les Chinois et chez les Annamites ; le docteur Jules REGNAULT, médecin de la marine. Grand in-8°, x-235 p. Mâcon, imp. Protat frères. Paris, lib. Challamel. (1902.)

Précis de manipulations de pharmacie (Essai des médicaments. Guide pour les travaux pratiques de pharmacie); le docteur E. GÉRARD, professeur agrégé à la Faculté de médecine et de pharmacie de Lille, chargé du cours de pharmacie. In-16, III-328 p. Lyon, imp. et lib. Storck et Cie. Paris, lib. de la même maison. (1902.)

Bibliothèque de l'étudiant en pharmacie.

L'Eau dans l'alimentation; F. MALMÉJAC, docteur en pharmacie, pharmacien aide-major de première classe de l'armée. Préface de M. F. SCHLAGDENHAUFFEN, directeur honoraire de l'Ecole supérieure de pharmacie de Nancy. In-8°, II-318 pages avec fig. Evreux, impr. Hérissey. Paris, libr. F. Alcan. (1902.) 6 fr.

Bibliothèque scientifique internationale (t. 97).

Sur l'éther cosmique (Nouvelle théorie cinétique des gaz); L. PILLEUX. 2e fascicule. In-8° à 2 col. 22 p. Céret, impr. et libr. Lamiot. (1902.)

CHIMIE ET PHYSIQUE INDUSTRIELLES

Guide pour l'essai des moteurs à vapeur, à explosion, etc.; J. BUCHETTI, ingénieur civil, ex-professeur suppléant à l'Ecole centrale de Paris. 3e édition, refondue. In-8°, XVI-248 p. avec 179 fig. Angers impr. Burdin et Cie. Paris, libr. Béranger. (S. M.)

Rapport sur une visite à l'usine A. Huillard et Cie, fabrique d'extraits de teinture,

Digitized by Google

à Suresnes; M. Fernand DUPETIT. Grand in-8°, 16 pages avec fig. Amiens, impr. Jeunet. (1902.)

Electricité (l') à l'Exposition de 1900, publiée avec le concours et sous la direction technique de MM. E. HOSPITALIER, rédacteur en chef de l'*Industrie électrique*, et J.-A. MONTPELLIER, rédacteur en chef de *l'Electricien*, avec la collaboration d'ingénieurs et d'industriels électriciens. 10e fascicule : *Eclairage électrique*, par A. BAINVILLE. Grand in-8°, 66 p. avec fig. Tours, impr. Deslis frères. Paris, libr. Ve Dunod. (1902.)

Les Générateurs d'électricité à l'Exposition Universelle de 1900; C.-F. GUILBERT, ingénieur électricien. Grand in-8°, II-771 p. avec 20 tableaux hors texte, 615 gravures et plans, dont 118 planches hors texte. Evreux, impr. Hérissey. Paris, libr. Naud. (1902.)

Nouveau Dictionnaire général des Sciences et de leurs Applications; MM. P. POIRÉ, professeur honoraire au Lycée Condorcet; ED. PERRIER, membre de l'Institut, directeur du Muséum d'histoire naturelle; R. PERRIER et A. JOANNIS, chargés de cours à la Faculté des Sciences de Paris. 2 vol. grand in-4°, 3.000 pages, 5.000 gravures, paraissant en 48 livraisons, une livraison par mois. Lib. Ch. Delagrave, Paris (1902).

Le 46me fascicule qui paraît à la date actuelle contient le magistral article de M. Ed. Perrier sur la *Science* et les *Sciences*. Nul n'était mieux qualifié que l'éminent Directeur du Muséum d'histoire naturelle, membre de l'Institut, pour rédiger un article de cette importance. Nous rappelons que c'est aussi M. Edmond Perrier qui a rédigé la préface si remarquable du Dictionnaire des Sciences.

Nous trouvons dans ce fascicule :

En *Anatomie*, *Zoologie*, et *Physiologie* : sciatique, sciène, scorpions, glandes sébacées, sébaciens, sens, séreuses, glandes sérigènes, serin, serpentaire, serpule, serpulidées, sylphe.

En *Botanique* : scirpe, scorsonère, scrofulaire et scrofulariacées, formations secondaires, sécrétion et appareil sécréteur, seigle, seigle ergoté, séneçon, sequoia, seringat, sève, silène.

En *Géologie* et *Minéralogie* : sédiments, formations sédimentaires, sel de Glauber, sel gemme, serpentine, seuils sous-marins, sidérose, silex, silicates, roches siliceuses, silicification, sillimanite.

En *Chimie* : sels, sélénium, silicium.

En *Embryogénie* : segmentation.

En *Médecine* : sclérème, sclérodermie, sclérose, maladies de la sclérotique, scoliose, scorbut, scrofule, secret médical ou professionnel, troubles de la sensibilité, septicémie, seringues, sérothérapie, séton, sevrage.

En *Agriculture, Horticulture* et *Arboriculture* : sécateur, seigle, sélection des animaux, des plantes, semences, semis, semoirs, septembre, serpe, serres.

En *Art militaire* : siège.

En *Technologie* : scie, sciure de bois, scories, sculpture, séchage, extraction du sel, self-starter, sellerie, sémaphore, sépia, serpentin, serrures, sertissage, servo-moteur, sifflet, signaux, silicatisation. — *X.*

L'Industrie des résines; RABATÉ, (Edmond), Ingénieur-agronome, Professeur spécial d'Agriculture. Petit in-8, avec 38 figures. (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire.*) Lib. Gauthier-Villars, Paris (S. M-).

L'Ouvrage original le plus récent sur l'industrie des résines remonte à une quarantaine d'années (Traité de M. Domart, 1865). Depuis cette époque, des progrès importants ont été réalisés et le livre de M. Rabaté précise l'état actuel des diverses questions qui intéressent les producteurs, les fabricants et les acheteurs de produits résineux. Ce nouveau livre n'est pas seulement un aide-mémoire, comme l'indique le titre de la collection dont il fait partie; c'est encore l'étude technique et pratique la plus complète que nous possédions sur les matières résineuses. Les applications industrielles des Sciences pures (Botanique, Chimie, Mécanique) sont mises en lumière; la construction et le fonctionnement des appareils sont étudiés avec détails; de nombreuses figures accompagnent le texte et rendent les démonstrations très claires; enfin, certains chapitres sont tout à fait inédits. Au surplus, la Société d'encouragement pour l'industrie nationale a décerné à M. Rabaté le prix Parmentier (1.000 fr.) pour ses recherches sur l'industrie des résines. — *X.*

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT
IMPRIMERIES CERF.

Digitized by Google

L'ÉCOLE D'ARTS ET MÉTIERS DE PARIS

La création à Paris d'une école d'arts et métiers est décidée. Le département et la Ville se sont en effet mis d'accord par l'acquisition des terrains nécessaires pour la construction de l'école, et l'Etat, ou plutôt le ministre des finances, a fait connaître qu'il était favorable au projet.

Il n'y a pas moins de trente ans que ce projet était à l'étude. Le 10 novembre 1871, le Conseil général, sur le rapport de M. Ferré, émettait le vœu « qu'il fût fondé par l'Etat, dans le département de la Seine, une école des arts et métiers analogue aux écoles de Châlons, d'Aix et d'Angers, et dans laquelle seraient réservées des places pour des boursiers entretenus par le département et par la Ville de Paris ».

Les considérants qui précèdent le vœu sont intéressants à reproduire :

Considérant, écrivait M. Ferré, qu'il importe pour la France de sauvegarder sa suprématie dans les industries d'art, sérieusement menacées par les progrès des peuples étrangers, auxquels trop souvent nos artistes, découragés, apportent un concours dont ils privent notre propre industrie ;

Considérant que l'industrie française ne pourra conserver et augmenter sa clientèle dans le monde entier qu'en imprimant de plus en plus le cachet d'un goût supérieur à tous ses produits ;

Considérant que le meilleur moyen d'atteindre ces résultats consiste dans la création d'écoles pratiques d'arts appliqués à l'industrie où les ouvriers pourront perfectionner leur éducation professionnelle.

Ce vœu n'eut aucune sanction effective. Mais le Conseil général n'abandonne point pour cela son idée. Le vœu est renouvelé le 11 novembre 1875, et le rapporteur insiste sur cette considération que les trois écoles existantes ne suffisent plus aux besoins de l'industrie et qu'au surplus l'enseignement qu'on y donne, et qui vise surtout la construction des machines à vapeur, n'est point en rapport avec les nécessités toutes spéciales de l'industrie parisienne.

En 1879, autre vœu. Le rapporteur, M. Henricy, s'étonne « que notre grande capitale, où toutes les industries se groupent et se perfectionnent, soit encore privée d'une école spéciale des arts et métiers, ce type par excellence des écoles professionnelles, et qu'elle soit obligée d'envoyer ses enfants au loin pour en faire des ouvriers instruits et habiles, lorsqu'elle pourrait leur donner si facilement elle-même l'instruction pratique et technique dont ils ont besoin ».

D'autres propositions encore tendant toutes au même but seraient à signaler : celles de MM. Desplas et Lampué, puis celles de M. John Labusquière, concernant la création d'une école *municipale* d'arts et métiers.

Enfin, en 1900, le projet entre dans la phase de réalisation. M. Chautard, partisan déterminé de la création, affirme à ses collègues que si le concours de l'Etat est obtenu, le budget départemental, que M. Chautard connaît bien, puisqu'il en est le rapporteur général — pourra supporter sa part des dépenses de construction et de fonctionnement de l'école. Dès lors, les choses se précipitent ; M. Millerand, ministre du commerce, institue une commission d'études chargée d'examiner le projet. Le Département et la Ville négocient pour la cession des terrains nécessaires. Et au mois de juillet 1901, l'entente est faite, et le principe de la création adopté.

Tout d'abord, on a reconnu que, pour des raisons multiples, l'école devait être *nationale* et non *municipale*. La loi de 1900 sur l'organisation de l'enseignement professionnel donne au préfet la nomination du personnel. Ce personnel, et par suite l'enseignement, échappent donc à l'autorité municipale, et le caractère municipal attribué à une école d'arts et métiers n'aurait d'autre conséquence que de grever la ville de Paris de la totalité des frais de construction, de matériel et de personnel.

Il y a d'autre part intérêt à ce que le diplôme qui sanctionnera la fin des études ait la valeur d'un diplôme d'Etat et ouvre toutes les carrières auxquelles peuvent prétendre les élèves des arts et métiers de toutes les écoles de France.

L'école sera donc nationale, comme les autres. Mais son organisation en différera sur plusieurs points importants. C'est ainsi que d'une part l'école nouvelle ne recevra que des externes, et que d'autre part elle comprendra non pas trois, mais quatre années d'études.

L'internat est indispensable dans les écoles de province où se trouvent rassemblés des élèves originaires de 20 ou 25 départements. On sait, en effet, que ces écoles sont régionales c'est-à-dire affectées chacune, exclusivement, aux besoins d'une région déterminée. Des élèves de l'Ouest ne peuvent aller à Châlons, ni des élèves du Nord à Aix. Seuls les Parisiens sont répartis entre les diverses écoles de province.

Mais l'internat a de nombreux inconvénients, à quelque genre d'établissement qu'il s'applique ; et dans les écoles d'arts et métiers, il a engendré plus encore qu'ailleurs, un état d'esprit fâcheux qui se traduit fréquemment par des actes d'indiscipline regrettables.

Digitized by Google

Aussi l'a-t-on écarté pour Paris. C'était d'ailleurs chose facile, étant données les conditions dans lesquelles se fera le recrutement des élèves.

Ceux-ci seront tous originaires, pour les trois premières années au moins, du département de la Seine, et comme l'entrée de l'école se trouvera à moins de 100 mètres de distance de deux gares du réseau métropolitain actuellement concédé, on y pourra venir en trente minutes, de n'importe quel point de Paris. L'internat est donc inutile, et sa suppression, ainsi que la suppression du régime de discipline spéciale qu'il comporte, aura sans doute la meilleure influence sur l'état d'esprit des élèves. Ces derniers prendraient seulement à l'école, le repas de midi, ainsi que cela se fait à l'Ecole centrale: l'intervalle entre les exercices du matin et ceux de l'après-midi ne sera, en effet, que d'une heure environ.

Sur la création d'une quatrième année d'études, les rapports de M. Chautard, aussi bien que la discussion au Conseil général, fournissent des renseignements intéressants. Nous avons rappelé que dès 1875, on constatait que l'enseignement des écoles existantes ne pouvait satisfaire à tous les besoins de l'industrie parisienne, si variée dans ses manifestations. La création d'une quatrième année d'études à l'école de Paris comblera cette lacune.

La Commission, disait M. Chautard, dans son rapport de 1901, a pensé qu'une quatrième année devrait être créée à l'école de Paris et consacrée à l'enseignement de l'*électricité industrielle*, de l'*automobilisme* et *en général à toutes les spécialisations* qui deviendront nécessaires.

La quatrième année sera donc une année de spécialisation, peut-être aussi pourra-t-elle devenir une année de préparation à l'Ecole centrale. M. Desplas, au cours de la dernière session du Conseil général, en a exprimé l'avis.

Chaque année, disait-il, quelques bons élèves des écoles d'arts et métiers, désirant appuyer leurs connaissances pratiques sur des développements théoriques plus solides et plus étendus, obtiennent de l'Etat une bourse d'études qui leur permet de compléter pendant un an, dans certains établissements scolaires, les connaissances scientifiques nécessaires pour être reçus élèves de l'Ecole centrale.

Un bon élève des arts et métiers peut donc passer directement à l'Ecole centrale, à la condition de pouvoir compléter ses études.

J'exprime donc le vœu que l'enseignement théorique de la quatrième année soit établi de telle manière que les élèves sortants qui voudraient compléter leur enseignement en vue de l'Ecole centrale, le puissent au cours de cette quatrième année sans être obligés d'entrer dans un établissement scolaire.

Il est entendu, d'ores et déjà, que, quel que soit le programme d'études de la quatrième année, cette division spéciale sera accessible, non pas seulement aux élèves de Paris, mais aussi, par voie de concours, aux élèves des Ecoles de province; ceci afin de créer entre toutes les écoles d'arts et métiers l'égalité nécessaire des diplômes.

Mais, comme nous l'avons dit, les trois premières années seront réservées aux élèves de Paris et du département de la Seine, et l'on entrevoit déjà l'heureux résultat qu'aura cette mesure sur le développement et la prospérité de nos écoles primaires supérieures. Celles-ci manquent bien un peu de débouchés. Chaque année, une centaine de leurs élèves participent en province au concours des arts et métiers; ils auront désormais à leur disposition une école spéciale. A partir de 1903, en effet, les candidats aux arts et métiers devront être pourvus du certificat d'études primaires supérieures, examen difficile, auquel préparent les écoles Turgot, J.-B. Say, Lavoisier, Colbert et Arago. Les études normales de ces écoles conduiront donc à l'examen d'admission, et cent places seront offertes chaque année aux élèves sortants de l'enseignement primaire supérieur.

De plus, et pour que l'enseignement privé qui prépare directement à l'entrée aux arts et métiers ne puisse mettre en état d'infériorité les écoles de la Ville, des mesures spéciales seront prises pour qu'au cours de leur dernière année d'études dans ces écoles les candidats aux arts et métiers reçoivent une préparation spéciale. M. Desplas, au cours d'une récente séance du Conseil municipal, en a obtenu la promesse du directeur de l'enseignement, M. Bédorez.

Voilà, dans les grandes lignes, les idées qui ont présidé à la création et à l'organisation de l'école d'arts et métiers de Paris. Il ne nous reste plus qu'à donner quelques renseignements sur la partie matérielle de l'œuvre: construction et dépenses.

L'école sera édifiée sur un terrain de 20.000 mètres carrés en façade sur le boulevard de l'Hôpital: quatre rues la limiteront: le boulevard de l'Hôpital, les rues de Villejuif, Pinel et Callot

Dans les bâtiments de façade, élevés de deux étages, se trouveront au centre, les appartements du directeur, les bureaux de l'administration, les cabinets des professeurs;

Digitized by Google

dans les ailes, à droite et à gauche, l'infirmerie, des dépôts de modèles, des salles de cours et d'études.

Des bâtiments de façade se détacheront quatre autres bâtiments orientés perpendiculairement aux premiers et laissant entre eux de vastes cours de récréation. Ces bâtiments abriteront au rez-de-chaussée des préaux, un musée, deux amphithéâtres, une bibliothèque, etc.; au premier étage, des salles de dessin et de croquis. Enfin toute la partie postérieure du terrain en bordure de la rue de Villejuif sera occupée par les ateliers : chaudronnerie, forge, fonderie, tours et modèles, ajustage, machines et automobiles, électricité.

Quant aux dépenses, elles sont chiffrées, pour la construction et l'installation, à 5 millions et demi de francs. Le Département, qui a pris l'initiative de la création et qui d'ailleurs en doit recueillir tout le bénéfice moral, supportera les trois quarts de cette dépense, et l'Etat un quart seulement. Par contre, les dépenses d'entretien et les dépenses de personnel seront supportées par l'Etat dans la proportion des trois quarts et par le Département dans la proportion d'un quart.

Ainsi, à l'heure qu'il est, les plans et devis sont achevés, les fonds sont votés par le Département, le projet de convention avec l'Etat est prêt : il n'y manque plus que l'approbation des Chambres et la signature du ministre. Nous avons dit déjà que cette approbation peut être considérée comme certaine.

NOTE SUR LA RECHERCHE ET LE DOSAGE DE L'EXTRAIT DE CHATAIGNIER EN MÉLANGE AVEC L'EXTRAIT DE CHÊNE

PAR M. FERDINAND JEAN

J'ai reconnu que si l'on agite à froid une solution d'extrait de bois de châtaignier avec une solution d'acide iodique, une certaine quantité d'iode est mise en liberté, tandis qu'avec l'extrait de bois de chêne on n'observe rien de semblable. La réaction est également négative avec les solutions de quebracho, palétuvier, mimosa, sumac, canaigre, lenstique, fustel, épine-vinette; le campêche fait exception et met en liberté une faible quantité d'iode.

Les extraits de bois de chêne, destinés à la tannerie, étant fréquemment falsifiés avec de l'extrait de châtaignier, il était intéressant d'arriver à déceler cette fraude, qui est pratiquée impunément; car on n'a pas de procédé chimique permettant de la reconnaître.

J'ai appliqué la réaction de l'acide iodique à la recherche et au dosage de l'extrait de châtaignier en mélange dans l'extrait de chêne. On procède à la recherche qualitative en mélangeant par retournements successifs dans une boule à robinet, la solution d'extrait suspect avec une solution d'acide iodique et du sulfure de carbone; si le sulfure de carbone présente une coloration violette, c'est l'indication de la présence de châtaignier dans l'extrait examiné. Le sulfure de carbone peut être remplacé par le tétrachlorure de carbone, la benzine, le chloroforme, etc.

Pour déterminer la teneur d'un extrait tannique en châtaignier, on opère sur 2 ou $3^{gr.}$ d'extrait dissous dans $50^{cc.}$ d'eau distillée que l'on passe dans une boule à robinet; on agite avec $5^{cc.}$ d'une solution d'acide iodique à 5% et $5^{cc.}$ de sulfure de carbone, après dépôt on soutire le sulfure de carbone dans un flacon bouché à l'émeri et on renouvelle l'opération dans la boule jusqu'à ce que le sulfure de carbone ne se colore plus par addition d'acide iodique.

L'iode dissous dans le sulfure est ensuite titré par agitation dans le flacon avec une solution d'hyposulfite de soude, qu'on ajoute jusqu'à disparition de la coloration rose. On peut aussi faire le titrage en ajoutant dans le flacon un peu de solution d'iodure de potassium, le point final est indiqué alors par la décoloration complète du sulfure de carbone.

Sachant que 1 d'iode mis en liberté correspond en moyenne à 6,25 d'extrait sec de châtaignier, à 19 d'extrait, à 20° Baumé et à 16 d'extrait à 25° Baumé, il est facile de calculer très approximativement, la teneur d'un extrait tannique en extrait de châtaignier.

Paris, Octobre 1902.

Digitized by Google

L'INDUSTRIE DU GAZ ET LA FABRICATION DES CYANURES

PAR MM. R. ROBINE ET M. LENGLEN

Ingénieurs-Chimistes

La cessation des hostilités dans l'Afrique du Sud va permettre la reprise du travail dans les mines d'or, déjà un grand nombre de pilons fonctionnent et le rendement en or s'élève d'une façon très appréciable sur les derniers recensements; d'ici quelques mois toutes les mines seront de nouveau ouvertes et en marche. A cette reprise générale du travail va correspondre pour les industriels du continent un nouveau courant d'affaires, et leur permettre d'épuiser les stocks qu'ils avaient été obligés d'immobiliser pendant la guerre.

Pour les cyanures en particulier, cette nouvelle activité va remettre à l'ordre du jour le problème si intéressant et depuis si longtemps cherché de sa production industrielle économique.

L'Afrique du Sud, comme tous les pays aurifères, fait une grande consommation de cyanure de potassium, et cette consommation ne tend qu'à s'accroître par suite de l'extension des procédés de cyanuration des minerais. La presque totalité de ce produit est fournie par l'Angleterre et l'Allemagne, qui tiennent le marché de cette matière première. En France, la concurrence nous oblige à rester à l'arrière-plan puisque les conditions économiques dans lesquelles nous produisons les cyanures nous empêchent de soutenir la lutte avec avantage.

La question est cependant digne d'intérêt, et cela d'autant plus qu'on ne paraît pas y avoir attaché toute l'importance qu'elle mérite.

Actuellement, il existe trois genres ou modes de fabrication réellement industriels des cyanures :

1° Transformation des ferrocyanures en cyanures par les métaux alcalins ou leurs alliages. (Genre RÖSSLER et HASSLACHER, de New-York);

2° Procédé dit synthétique : action de l'azote atmosphérique sur le charbon en présence d'un alcali ou métal alcalin (genre STASSFURTER), action de l'ammoniaque sur un métal alcalin seul ou mélangé de charbon (genre DEUTSCHE GOLD und SILBER SCHEIDE ANSTALT);

3° Extraction des cyanures comme sous-produits de la fabrication du gaz d'éclairage ou des vinasses ou mélasses de sucrerie et distillerie. (Procédé genre BUEB, de Dessau).

L'étude générale et complète de ces divers procédés nous entraînerait trop loin, nous nous bornerons donc à l'exposé du troisième mode de fabrication : l'extraction des masses d'épuration du gaz.

Actuellement, en effet, ces procédés qui étaient quelque peu délaissés, en France tout au moins, paraissent reprendre une certaine extension ; comme ils peuvent être la source pour notre pays d'un développement commercial et industriel qui nous faisait presque totalement défaut, nous exposerons avec quelques détails leur économie.

La fabrication du gaz d'éclairage a pris depuis une trentaine d'années une extension considérable en Angleterre, en Allemagne et en France principalement, c'est ainsi qu'en Angleterre la consommation annuelle est d'environ 7 milliards de mètres cubes, en France, elle atteint 7 à 800 millions de mètres cubes.

Or, les composés cyanés, nous le verrons plus loin, se trouvent *tout formés* dans le gaz, il est donc assez naturel d'avoir songé à les extraire. La proportion en est, il est vrai, assez faible, parfois même, presque nulle, mais si l'on songe d'autre part aux quantités énormes de gaz qui sont produites annuellement dans les divers pays, on conçoit aisément que l'industrie du gaz peut offrir une source très avantageuse de production des composés cyanés.

En outre, il est à remarquer que le cyanogène est un produit nuisible, dont il importe de débarrasser le gaz avant de le livrer à la consommation ; il diminue le pouvoir éclairant et est de plus toxique. Il y a donc à la fois intérêt, utilité et nécessité absolue de l'extraire du gaz et de le récupérer, et cela d'autant mieux qu'il se forme tout naturellement

Digitized by Google

au cours de la fabrication du gaz et indépendamment de la volonté du gazier qui ne peut en empêcher la production.

En Angleterre, tout d'abord, et en Allemagne, plus récemment, cette question de la récupération des composés cyanés du gaz a vivement préoccupé l'opinion, et les industriels et savants ont entrevu de suite tout le parti que l'on pouvait tirer de ces considérations dans des pays éminemment houilliers et gaziers comme le sont les leurs.

En France, au contraire, on semble n'avoir attaché qu'un médiocre intérêt à cette question, et, actuellement encore, on paraît peu disposé à l'extension de cette industrie, cependant, si l'on considère qu'en France la fabrication du gaz d'éclairage met en œuvre environ 4.000.000 de tonnes de houille et que chaque tonne de houille donne naissance à des produits cyanés facilement extractibles dont la valeur est environ de 2fr., on constate que la fabrication du gaz permettrait de retirer de cette exploitation 8.000.000 de francs, ce qui n'est pas une quantité négligeable !

Une objection peut cependant être faite. En France, beaucoup d'usines à gaz ne possèdent qu'une faible importance, et la récupération des sous-produits ne peut, dans ces conditions, offrir aucun avantage, étant données les faibles quantités de matières mises en œuvre. On peut cependant répondre à cette objection en faisant remarquer que la plupart des usines à gaz sont entre les mains de Sociétés puissantes qui en possèdent un certain nombre. Il serait alors très facile à chacune des usines prises isolément, non pas d'effectuer une récupération totale de ses sous-produits, mais d'opérer par des procédés appropriés et généralement très simples, une concentration en produit utile. Ces produits concentrés représentant alors une valeur pouvant supporter avantageusement les frais de transport, seraient amenés dans une usine centrale pour le traitement final, ou seraient vendus dans de bonnes conditions aux industriels intéressés.

Ces quelques considérations font ressortir nettement la source avantageuse de bénéfices que l'on peut retirer de l'extraction des composés cyanés du gaz d'éclairage, et cela, d'une façon généralement simple, complète et peu coûteuse par les divers procédés dont nous allons maintenant entreprendre l'étude.

I. — Considérations générales sur la formation des composés cyanés dans la fabrication du gaz.

Le gaz d'éclairage est le produit de la distillation de la houille en vase clos. Cette distillation a lieu dans des cornues autrefois en fonte, actuellement en terre réfractaire, disposées au nombre de plusieurs (ordinairement 3, 5, 7 ou 9), dans un four chauffé, soit directement avec du coke, soit à l'aide de gaz combustible fourni par un gazogène placé dans le four. La température de distillation est de 1100° environ.

Le mélange gazeux ainsi obtenu est assez complexe et ne pourrait pas rendre tous les services que l'on en attend, aussi est-il nécessaire d'en effectuer la purification. Cette épuration se passe en deux phases : 1° épuration physique destinée à éliminer tous les produits facilement condensables ou solubles (goudrons, sels ammoniacaux) ; 2° épuration chimique qui consiste à faire absorber par des composés chimiques déterminés les éléments nuisibles qui ont résisté à la première épuration (hydrogène sulfuré, cyanogène et ses dérivés).

La marche de ces opérations est la suivante : au sortir des cornues, le mélange gazeux passe dans l'appareil connu sous le nom de barillet, cylindre horizontal à moitié rempli d'eau et dans lequel viennent aboutir les tubes de dégagement de toutes les cornues. Le niveau de l'eau y est maintenu constant à l'aide d'un trop-plein. Le gaz abandonne dans cet appareil les produits les moins volatils (goudrons lourds) et une partie de l'ammoniaque. De là, il se rend dans le collecteur, tube horizontal, d'une grande longueur, de 0m,80 de diamètre, où il laisse une grande partie des goudrons légers échappés au barillet. Puis, il arrive dans le condenseur ou réfrigérant, constitué par une série de tubes en U renversés, aboutissant dans une caisse à compartiments destinée à recevoir les produits condensés (vapeur d'eau, sels ammoniacaux, ammoniaque et goudrons échappés au barillet et au collecteur), les dernières traces de ces produits sont enlevés dans le scrubber, grand cylindre en fonte à deux compartiments rempli de coke, et dans lequel coule constamment, et en sens inverse du courant gazeux, un mince filet d'eau. Enfin, par le passage dans le condensateur de Pelouze et Audoin, les dernières gouttelettes de goudron sont éliminées, et il ne reste plus qu'à soumettre le gaz à l'épuration chimique. A cet effet, le gaz passe dans une série de caisses contenant un mélange de sciure de bois, de chaux et d'oxyde de fer, mélange auquel on donne le nom de matière épurante et qui absorbe l'acide cyanhydrique, l'ammoniaque, l'hydrogène sulfuré, etc. Le gaz est alors envoyé dans le gazomètre, puis livré à la consommation.

Digitized by Google

Des nombreuses études faites sur le gaz d'éclairage, il résulte que la distillation de la houille en vase clos peut donner naissance aux corps suivants que l'on peut ainsi classer :

I. Coke				
II. Eaux ammoniacales		Eléments principaux.	Carbonate d'ammonium	$CO^3(AzH^4)^2$
			Sulfure d'ammonium	$(AzH^4)^2S$
		Eléments accessoires.	Chlorure d'ammonium	AzH^4Cl
			Cyanure d'ammonium	AzH^4CAz
			Sulfocyanure d'ammonium	AzH^4CAzS
III. Gaz d'éclairage	Eléments éclairants.	Gaz.	Acétylène	C^2H^2
			Ethylène	C^2H^4
			Propylene	C^3H^6
			Butylène	C^4H^8
			Allylène	C^5H^{10}
			Crotonylène	C^4H^6
			Térène	C^5H^8
		Vapeurs.	Benzène	C^6H^6
			Thiophène	C^4H^4S
			Styrolène	C^8H^8
			Naphtalène	$C^{10}H^8$
			Méthylnaphtalène	$C^{11}H^{10}$
			Acénaphtène	$C^{12}H^{10}$
			Fluorène	$C^{13}H^{10}$
			Fluoranthrène	$C^{15}H^{10}$
			Propyle	C^3H^7
			Butyle	C^4H^9
III bis. Gaz d'éclairage		Eléments non éclairants	Hydrogène	H^2
			Méthane	CH^4
			Oxyde de carbone	CO
		Eléments altérant la pureté du gaz.	Acide carbonique	CO^2
			Ammoniaque	AzH^3
			Cyanogène	CAz
			Sulfocyanogène	$CAzS$
			Cyanure de méthyle	C^2H^3Az
			Hydrogène sulfuré	H^2S
			Sulfure de carbone	CS^2
			Hydrocarbures sulfurés, oxysulfure de carbone	COS
			Azote	Az
IV. Goudrons.				
V. Masse d'épuration			Composition variable suivant la nature du mélange employé ; on y trouve généralement :	
			Sulfate d'ammonium.	
			Ferrocyanure d'ammonium.	
			Sulfocyanure d'ammonium.	
			Cyanure d'ammonium.	
			Bleu de Prusse.	
			Sulfure de fer.	
			Soufre.	
			Oxyde de fer.	
			Sciure de bois, goudron, etc.	

Les proportions de ces divers corps varient naturellement avec la nature des houilles mises en œuvre, la durée et le nombre de distillations en $24^{h.}$, etc., néanmoins dans des conditions de marche normale et avec des charbons courants on obtient en moyenne par $100^{kg.}$ de houille :

Coke.....	$70^{kg.}$	= 1 hect. 8
Gaz.....	$30^{m^3.}$	D = 0,4
Goudron.....	3,5 à $6^{kg.}$	D = 1,2
Eaux ammoniacales.....	6 à $9^{kg.}$	1 à 8° Baumé correspondant à 1 à 5 % d'ammoniaque pure.

il faut de plus environ $45^{kg.}$ de coke (1 hectolitre) pour distiller $100^{kg.}$ de houille.

De ces divers produits, trois seulement nous intéressent comme contenant des composés cyanés, ce sont :

1° Le gaz lui-même ;
2° Les eaux ammoniacales ;
3° Les masses d'épuration.

Digitized by Google

Nous nous adresserons donc successivement à ces trois corps pour en extraire les dérivés du cyanogène qu'ils peuvent contenir, en quantité naturellement variable, suivant des circonstances que nous allons apprendre à connaître au cours de cette étude. Mais avant d'étudier les divers moyens que l'industriel peut mettre en œuvre pour pratiquer cette récupération, il convient de passer en revue les diverses théories émises au sujet de la formation des composés cyanés dans la fabrication du gaz d'éclairage et quelles sont les réactions qui peuvent la déterminer.

Les composés cyanés se forment naturellement dans la production du gaz d'éclairage et ils sont susceptibles de se rencontrer dans les différentes phases de la fabrication sous les états suivants : cyanogène, sulfocyanogène, acide sulfocyanhydrique, acide cyanhydrique, cyanure, ferrocyanure, sulfocyanure d'ammonium.

L'azote nécessaire à la formation de ces composés provient de la houille, qui, suivant les espèces, en contient des proportions variables.

Le tableau suivant donne la teneur en azote de quelques houilles :

Houilles Françaises	Azote %	Houilles Anglaises	Azote %	Houilles Allemandes	Azote %
Haut flenu (grasse)	1,15	Three Quarter Vain	1,65	Duttweiler (Saarbrük)	0,50
Escouffiaux	1,25	Big-Vain	1,47	Altenwald (Saarbrük)	0,50
Agrappe	1,375	Low-Vain	2,05	Heintz (Saarbrük)	0,50
Bracquignies (demi-grasse)	1, »	Wolverhampton	1,84	Friedrichsthal (Saarbrük)	0,50
Mariemont	0,75	Doulain sud (pays de Galles)	1,28	Louisenthal (Saarbrük)	0,50
Valenciennes (grasse)	1,65	Newcastle	1,32	Königshütte Prusse	0,59
Bruay	1,875	Glamorgan	0,69	Morgenstern	0,41
Nœux	1,525	Northumberland (collante)	2,05	Hermenegilde (Basse Silésie)	0,18
Bully	1,34	Northumberland (collante)	2,37	Carolinen (Prusse)	0,24
Lievin	1,57	Houille du sud du pays de Galles	1,65	Jaklowetz (Basse Silésie)	0,20
Bousquet d'Orb	1,40	Houille du sud du pays de Galles	1,49	Waterloo (Prusse)	0,40
Sables lavé	1,67	Lancashire maigre	1,93	Altendorf	1 »
Trelys lavé	0,96	Ecosse —	2,09		
— tout venant	0,63	— —	1,33		
Martinet lavé	1,31	— —	1,57		
Fontanes lavé	0,67	— speakcoal	1,20		
Givors	1,65	Cannel coal Wigan (Lancashire)	2,12		
Ronchamps 1 (Analyse de M. Scheurer-Kestner)	1,09	Cannel coal Tyninde (Newcastle)	1,85		
Ronchamps 2 (Analyse de M. Scheurer-Kestner)	1,06	Anthracite (sud du pays de Galles)	0,83		
Ronchamps 3 (Analyse de M. Scheurer-Kestner)	1 »	Boghead	0,96		
Bassin de Charleroi		—	0,78		
Peirier (grasse)	1,375				
Carabinier français	1 »				
Bois d'Heignes	0,40				

Il résulte de l'examen de ce tableau que la houille contient en moyenne de 1 à 1,60 % d'azote.

La distillation répartit cet azote entre les divers produits auxquels elle donne naissance, et comme nous allons le constater, une faible partie seulement se retrouve à l'état de composés cyanés.

Forster a étudié les migrations de l'azote qui se produisent lors de la distillation de la houille en vase clos (1882. *Journal of Gas Lighting*). Ses expériences ont porté sur une houille contenant 1,73 % d'azote et il a trouvé que sur cette quantité :

0,251 soit 14,50 % passaient à l'état d'ammoniaque.
0,027 — 1,56 % — de cyanogène.
0,863 — 49,90 % restaient dans le coke.
0,589 — 34,04 % passaient dans les goudron et à l'état gazeux dans le gaz.

Knublauch, qui a répété la même expérience sur trois échantillons de houille, a trouvé :

	I	II	III
Azote total de la houille	1,555	1,479	1,176

Digitized by Google

	I		II		III	
	En poids	Soit °/₀ d'azote	En poids	Soit °/₀ d'azote	En poids	Soit °/₀ d'azote
Azote dans le coke.	0,466	30,0	0,526	35,6	0,751	63,9
— — gaz .	0,856	55,0	0,696	47,1	0,189	2,11
— sous forme d'AzH^3.....	0,185	11,9	0,208	14,1	0,187	11,9
Azote sous forme de Cy.....	0,0268	1,8	0,0278	1,8	0,031	1,8
Azote dans les goudrons.....	0,0212	1,3	0,0212	1,4	0,018	1,3
	1,555	100,0	1,479	100,0	1,176	100,0

LEYBOLD (*Journal für Gasbeleuchtung*, 1890) donne les chiffres suivants :

	Azote °/₀
Coke.....	31 -36 °/₀
Ammoniaque.....	10 -14
Cyanogène.....	1,5- 2
Goudrons.....	1 - 1,3
Gaz.....	46 -56

Ces chiffres n'ont rien d'absolu car ils dépendent essentiellement de la nature de la houille, de la marche et du mode opératoire des usines, de la température de la distillation, etc. ; cependant, ils montrent bien que la proportion des composés cyanés formés est relativement faible et qu'elle ne peut être réellement mise en valeur que par les grandes quantités de houille traitées.

Le cyanogène se forme donc toujours en quantités très faibles dans la distillation des houilles. La quantité formée dépend en majeure partie de la température de la distillation, le cyanogène ne prenant naissance que dans les distillations vives et effectuées à une température élevée. En distillant de la houille à haute température, M. FOULIS, de Glascow, a trouvé que 2.831l. de gaz fournissaient 6gr.,5 de cyanogène, tandis qu'en opérant à basse température cette proportion diminuait de plus de moitié.

D'après M. HUNT, la température la plus favorable à la formation du cyanogène serait de 950° et au-dessus, tandis qu'à 700-800° on obtiendrait jusqu'à douze fois moins de cyanogène. Cette remarque se trouve d'ailleurs confirmée par ce fait reconnu expérimentalement que la plus grande partie du cyanogène se forme vers la fin de la distillation, c'est-à-dire au moment où la température est plus élevée et qu'à ce même moment la quantité d'ammoniaque formée est très faible.

Un faible rendement en cyanogène concorde donc toujours avec un rendement élevé en ammoniaque et vice-versa.

M. PERTHUIS a effectué une série d'expériences qui montrent bien qu'il en est ainsi et que la production du cyanogène atteint son maximum à la fin de la distillation, tandis qu'elle est presque nulle au début :

Temps de la distillation.	Acide cyanhydrique contenu dans 100m³ de gaz.
1 à 2 heures.....	traces
3 à 4 —	77gr.,10
5 à 6 —	142gr.,10

L'état sous lequel le cyanogène sort des cornues de distillation a donné lieu à de nombreuses discussions et les opinions émises à ce sujet présentent entre elles de grandes divergences.

Les uns pensent que le cyanogène existe dans le gaz à l'état de cyanure et de sulfocyanure d'ammonium formés d'après la réaction indiquée par KUHLMANN :

$$C + 2AzH^3 = CAzAzH^4 + H^2,$$

ce cyanure d'ammonium rencontrant dans la cornue à une haute température, du soufre et du sulfure de carbone se transformerait partiellement en sulfocyanure d'ammonium.

Mais, d'autre part, les expériences de M. BERGMANN établissent nettement que l'action

Digitized by Google

de l'ammoniaque sur le charbon ou l'oxyde de carbone au rouge, donne non pas du cyanure d'ammonium, mais de l'acide cyanhydrique, suivant la réaction :

$$C + AzH^3 = CAzH + H^2$$

D'après M. Lewis, et c'est l'opinion la plus vraisemblable, le cyanogène présent dans le gaz ne peut y exister que sous forme de cyanogène ou d'acide cyanhydrique libres.

M. Lewis base cette manière de voir sur les principes suivants :

1° Il est impossible que le cyanogène existe dans le gaz sous forme d'acide sulfocyanique (CAzSH), ce dernier, en présence d'hydrogène, se décomposant en acide cyanhydrique et hydrogène sulfuré

$$CAzSH + H^2 = CAzH + H^2S$$

2° Il ne peut pas davantage exister sous forme de cyanure d'ammonium, ce sel se décomposant dès que la température vient à dépasser 26°,6 C ;

3° Il est tout aussi invraisemblable qu'il s'y trouve à l'état de sulfocyanure d'ammonium, des expériences l'ayant nettement démontré.

Enfin d'autres auteurs admettent que le cyanure d'ammonium se forme, mais qu'il se trouve décomposé par l'acide carbonique contenu dans le gaz, décomposition qui donnerait naissance à de l'acide cyanhydrique et à du carbonate d'ammoniaque. C'est d'ailleurs ce qui explique l'absence du cyanure d'ammonium dans les scrubbers.

Quoi qu'il en soit, la formation des composés cyanés a lieu dans les cornues de distillation, à une température élevée et elle résulte vraisemblablement de l'action de l'ammoniaque sur le charbon ou l'oxyde de carbone, action qui détermine la formation d'acide cyanhydrique libre, lequel, au cours de ses migrations à travers la suite des divers appareils, se transforme comme nous allons le voir.

Dans les eaux ammoniacales, on retrouve le cyanogène principalement sous deux états : ferrocyanure et sulfocyanure d'ammonium. Le cyanure d'ammonium ne s'y rencontre que rarement et d'une façon accessoire.

Le ferrocyanure d'ammonium, d'après M. Lewis, résulterait de l'action de l'acide cyanhydrique libre, en présence de l'ammoniaque, sur le sulfure de fer, provenant lui-même de l'action de l'hydrogène sulfuré sur les charpentes en fer du condensateur :

$$6CAzH + 6AzH^3 + FeS = Fe(CAz)^6(AzH^4)^4 + (AzH^4)^2S$$

Le ferrocyanure d'ammonium ne peut en aucune façon provenir du fer contenu dans toutes les houilles et avoir été formé dans les cornues pour cette seule raison, bien simple, que tous les ferrocyanures sont décomposables à des températures bien inférieures à celles que l'on atteint dans les cornues.

Quant au sulfocyanure d'ammonium son origine est un peu plus obscure et demande encore quelques éclaircissements. Toutefois, M. Lewis pense, non sans raison, et d'après des expériences, qu'il provient de la réaction du sulfure de carbone, sur le sulfure d'ammonium.

$$(AzH^4)^2S + CS^2 = 2H^2S + CAzS.AzH^4$$

ce sulfure de carbone étant lui-même produit par l'action du soufre des pyrites contenues dans la houille, sur le charbon, à la température de la distillation.

La proportion de ferrocyanure et de sulfocyanure d'ammonium contenue dans les eaux ammoniacales est relativement très faible. M. Lewis donne comme moyenne 181gr. de ferrocyanure d'ammonium calculé en bleu de Prusse et de 286 à 907gr. de sulfocyanure d'ammonium par tonne de houille distillée.

M. Esop (*Chemische Industrie*, 1892) donne les chiffres suivants, résultats d'expériences effectuées dans les usines de Wiesbaden, Karlsruhe et Mayence;

Acide sulfocyanique	Ammoniaque
%. dans les eaux ammoniacales.	
1,22	18,05
1,51	19.03
2,33	36,05

M. le Dr Lunge dit que la quantité de sulfocyanure d'ammonium contenue dans les eaux ammoniacales des usines à gaz d'Angleterre, s'élève à 11kg. par 454l. mais M. Playfair, à la suite de plusieurs essais, n'a jamais pu en trouver que 0kg.,453 par 454l..

Il n'y a pas lieu d'être surpris que le ferrocyanure et le sulfocyanure d'ammonium, quoique tous deux très solubles dans l'eau, existent en si petites quantités dans les eaux ammoniacales : cela tient simplement à l'action de l'acide carbonique qui décompose ces sels.

Au contraire, dans les masses d'épuration, nous voyons le cyanogène retenu presque en totalité et si nous consultons le tableau suivant dû à M. Lewis, il nous est facile de

Digitized by Google

constater que, immédiatement après le passage dans le premier épurateur, la quantité de produits cyanés contenus dans le gaz, qui, jusqu'à cet appareil, avait très peu varié, diminue considérablement et que c'est dans ce premier épurateur qu'on recueille la majeure partie des produits cyanés formés pendant la fabrication :

	CAzH par mètre cube.
Après les cornues	19gr.,20 à 30gr.,60
— les condensateurs	18 ,90 à 29 ,00
— les scrubbers	18 ,40 à 18 ,80
— le 1er épurateur	1 ,20 à 14 ,20
— le 2e —	0 ,50 à 1 ,20
— le 3e —	0 ,45 à 0 ,50
— le 4e —	0 ,30 à 0 ,40

M. Leybold avait, d'ailleurs, déjà fait des expériences semblables, montrant l'élimination progressive du cyanogène, c'est ainsi qu'il a trouvé :

	CAzH pour 100m³		CAzH %	
	I	II	I	II
Allonges	265,9	203,4	5,4	14,57
Après la tour de condensation	251,6	173,6	45,09	
— le 1er épurateur	131,7		18,20	56,15
— le 2e —	83,3	59,5		
— le 3e —	61,6		8,16	
Dans le gazomètre	41,2	19,8	15,50	9,73

Les masses épurantes sont, comme on le sait, constituées par un mélange d'hydrate ferrique et de sulfate de chaux obtenu par réaction de la chaux sur le sulfate ferreux, mélange rendu poreux par de la sciure de bois. Le gaz qui arrive dans les caisses d'épuration contient comme impuretés de l'hydrogène sulfuré, de l'ammoniaque et des composés cyanés. Des réactions assez complexes ont lieu dans ces caisses entre le mélange épurant et ces impuretés, et il se forme notamment du cyanure ferreux, du ferrocyanure de fer et d'ammonium, du carbonylferrocyanure de sodium et du sulfocyanure d'ammonium.

La formation du ferrocyanure peut être expliquée de différentes façons :

L'acide cyanhydrique réagirait sur l'oxyde de fer pour former du cyanure ferreux qui en présence de l'oxygène de l'air se transformerait en bleu de Prusse :

$$Fe^2O^3 + 4HCAz = 2Fe(CAz)^2 + 2H^2O + O$$
$$9Fe(CAz)^2 + O^3 = Fe^2O^3 + Fe^7(CAz)^{18}$$

Mais il résulte des expériences de M. Leybold que si on fait passer un courant d'acide cyanhydrique mélangé d'hydrogène sur la masse épurante, rien n'est absorbé, tandis qu'au contraire si on commence par saturer la masse d'hydrogène sulfuré, l'acide cyanhydrique se combine entièrement, grâce à la formation préalable du sulfure de fer, suivant la réaction :

$$FeS + 2CAzH = H^2S + Fe(CAz)^2$$

Ce cyanure ferreux formé se transformant ensuite en bleu de Prusse, sous l'influence de l'oxygène atmosphérique.

D'autres admettent enfin que le cyanure ferreux provient de l'action du cyanure d'ammonium sur l'oxyde ou le sulfure de fer :

$$FeO + 2AzH^4CAz = Fe(CAz)^2 + (AzH^4)^2O$$

ou :

$$FeS + 2AzH^4CAz = Fe(CAz)^2 + (AzH^4)^2S$$

et si le cyanure d'ammonium est en excès, il y a formation de ferrocyanure d'ammonium :

$$Fe(CAz)^2 + 4AzH^4CAz = Fe(CAz)^6(AzH^4)^4$$

De toute façon il est à remarquer que le bleu de Prusse ne se forme pas directement dans les épurateurs, mais bien par oxydation du cyanure ferreux.

L'humidité, l'emploi de la vapeur favorisent la formation des ferrocyanures, tandis que l'ammoniaque l'empêche. Il est donc de toute importance, si l'on veut obtenir des masses riches en ferrocyanure, de laver aussi complètement que possible le gaz, pour le débarrasser de l'ammoniaque. Knublauch réussit par une élimination presque totale de l'ammoniaque du gaz à obtenir des masses contenant jusqu'à 24 % de ferrocyanures (calculés en ferrocyanure de potassium et rapportés à la matière sèche).

C'est qu'en effet l'ammoniaque favorise singulièrement la production des sulfocyanures d'ammonium ou des sulfocyanures de fer : Knublauch montra le premier en 1877 la relation étroite qui existe entre l'ammoniaque et le sulfocyanogène et la formation des sulfocyanures aux dépens des ferrocyanures, si le lavage du gaz a été insuffisant.

Digitized by Google

Le sulfocyanure d'ammonium n'existe qu'en très minimes quantités dans le gaz à son arrivée aux caisses d'épuration, mais il peut prendre naissance en fortes proportions, dans celles-ci, surtout si l'ammoniaque ou le sulfure d'ammonium s'y trouvent en présence de soufre libre finement divisé, comme il en existe dans les vieilles masses d'hydrogène sulfuré.

Les réactions qui présideraient à la formation des sulfocyanures seraient, selon M. Lewis, les suivantes :

$$AzH^3 + CAzH + H^2S = CAzSAzH^4 + H^2$$
$$Fe^2S^3 + CAzH = CAzSH + 2FeS$$
$$CAzH + H^2S + O = CAzSH + H^2O$$

M. Leybold a étudié ce phénomène et a effectué l'analyse de deux masses d'épuration saturées d'hydrogène sulfuré et ayant subi l'action d'un mélange d'acide cyanhydrique et de sulfure d'ammonium.

	I $CAzH + AzH^3$	II $CAzH + (AzH^4)^2S$
Eau	23,6	33,02
Soufre	24,98	11,39
Bleu de Prusse	1,70	5,38
Sulfocyanure d'ammonium	3,03	4,40
Ammoniaque	2,05	0,75

Il ressort nettement de ces analyses que dans le cas de l'ammoniaque, la proportion de sulfocyanure formé est, comme on le voit, de beaucoup supérieure à celle du bleu de Prusse, et que dans le cas du sulfure d'ammonium elle est à peu près égale.

La présence d'un alcali dans les masses épurantes est également très favorable à la formation des sulfocyanures.

Pendant la revivification de ces masses, si l'on ne prend pas soin d'éviter leur échauffement, la formation des sulfocyanures aux dépens des ferrocyanures est elle-même très considérable et M. le Dr Burschell estime qu'elle peut parfois atteindre 30 % des ferrocyanures. Cette transformation est due à l'action de l'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré, contenus dans les masses, action favorisée par l'humidité de celles-ci, et aussi à l'action du soufre et des sulfures alcalins sur les ferrocyanures.

Comme on peut s'en rendre compte par ce rapide exposé des réactions complexes qui président à la formation des composés cyanés tant dans le gaz lui-même que dans les eaux ammoniacales et les masses d'épuration, cette formation se trouve intimement liée à une foule de circonstances et de conditions, que l'industriel gazier, soucieux de récupérer le cyanogène, devra s'efforcer d'éviter ou de produire, selon leur rôle nuisible ou favorable.

Nous allons maintenant étudier les divers procédés que l'industrie peut mettre en œuvre pour l'extraction des composés cyanés :

1° dans le gaz d'éclairage lui-même ;
2° dans les eaux ammoniacales ;
3° dans les masses d'épuration. (*A suivre.*)

SUR LE DOSAGE DE L'AMMONIAQUE[1]

DANS

LES PRODUITS VÉGÉTAUX ET EN PARTICULIER DANS LA BETTERAVE ET LES PRODUITS DE LA SUCRERIE ET DE LA DISTILLERIE

Par E. SELLIER

Chimiste en chef au Laboratoire Vivien.

Si l'augmentation du chiffre d'azote ammoniacal et la concordance des résultats constatée par Pellet, après le traitement à l'acide chlorhydrique, ne peuvent être attribuées à la décomposition plus complète du phosphate ammoniaco-magnésien, c'est qu'il y a une autre réaction qui se produit. L'explication en a été donnée par Battut dès 1886[2], mais cet auteur ne fut pas très affirmatif et il ne sut pas faire partager ses convictions. Ce qui l'avait amené à douter de l'exactitude de l'explication donnée par Pellet, c'est qu'en opérant sur du jus tamisé, il constatait les mêmes différences qu'avec la pulpe,

1. Pour la première partie de cet article, voyez *R. G. C.*, 1902, 5, 326.
2. L. Battut, L'ammoniaque dans la betterave. *Journal des fabricants de sucre*, 1886, 20.

Digitized by Google

quoique dans le premier cas on ne pouvait admettre la présence du phosphate ammoniaco-magnésien à l'état insoluble. BATTUT attribuait l'augmentation d'azote ammoniacal, après le traitement à l'acide, à la décomposition de l'asparagine d'après l'équation que j'ai donnée dans les premières pages de ce mémoire ; cet auteur voyait déjà dans cette réaction un moyen de doser l'asparagine dans les jus et c'est en effet sur cette décomposition que SACHSE a basé sa méthode de dosage de l'azote amidé ; on dose ainsi non seulement l'asparagine, comme le croyait BATTUT, mais aussi les autres amides susceptibles de se dédoubler en acides amidés et ammoniaque. Dans tous les cas, notre auteur n'apportait pas en 1886 d'expérience directe appuyant son hypothèse ; il se référait à la réaction classique indiquée par WURTZ et c'est pourquoi PELLET, dans le même journal, répondit que les essais de BATTUT étaient encore insuffisants pour appuyer la théorie de l'acide.

Les essais rapportés ci-après vont combler cette lacune.

Essai 2. — Betteraves fourragères blanches à collet vert (5 août 1901).

25gr. de pulpe fraîche sont additionnés de 100cc. d'eau et de 5cc. d'acide chlorhydrique pur et portés 2h. au bain-marie bouillant ; après ce traitement, on ajoute 6gr. de magnésie et on distille.

1re demi-heure de distillation, azote ammoniacal °/₀ gr.	0,0482
2e — — °/₀ gr.	0,0011
	0,0493

La distillation directe avec la magnésie (essai 1) m'avait donné 0,02329 d'azote ammoniacal °/₀.

Essai 3. — 25gr. de pulpe fraîche du même échantillon que pour l'essai 2 + 0gr.,4 d'asparagine L + 100cc. d'eau, traités absolument comme dans l'essai 2 :

1re demi-heure de distillation, azote ammoniacal °/₀ gr.	0,0790
2e — — °/₀ gr.	0,0027
	0,0817

L'asparagine apportait 0,0373 d'azote ammonisable, comme on a eu 0,0324 d'azote de plus que dans le dosage précédent, on a dédoublé 86,8 °/₀ de l'asparagine ajoutée.

Essai 5. — 25cc. du jus provenant de la même pulpe que pour les essais 2 et 3 + 75cc. d'eau + 5cc. d'acide chlorhydrique pur, traités au bain-marie, puis distillés dans les mêmes conditions que dans les essais précédents.

1re demi-heure de distillation, azote ammoniacal °/₀ cc.	0,0507
2e — — °/₀ cc.	0,0007
	0,0514

La distillation directe avec la magnésie (essai 4) avait donné 0,0221 d'azote ammoniacal °/₀.

Essai 7. — Betteraves sucrières (15 août 1901).

25gr. de pulpe fraîche traités dans les mêmes conditions que pour l'essai 2.

1re demi-heure de distillation, azote ammoniacal °/₀ gr.	0,0367
2e — — °/₀ gr.	0,0000
	0,0367

La distillation directe avec la magnésie (essai 6) m'avait donné 0,0201 d'azote ammoniacal °/₀.

Essai 8. — 25gr. de pulpe fraîche du même échantillon que pour l'essai 7 + 0gr.,4 d'asparagine traités comme dans l'essai précédent.

1re demi-heure de distillation, azote ammoniacal °/₀ gr.	0,0653
2e — — °/₀ gr.	0,0017
	0,0670

En comparant les dosages des essais 7 et 8, on constate un dédoublement de 81,2 °/₀ de l'asparagine ajoutée.

Essai 12. — Betteraves sucrières (29 août 1901).

25cc. de jus traités dans les mêmes conditions que pour l'essai 5.

1re demi-heure de distillation, azote ammoniacal °/₀ cc.	0,0350
2e — — °/₀ cc.	0,0000
	0,0350

La distillation directe avec la magnésie avait donné 0,0172 d'azote ammoniacal °/₀.

Digitized by Google

Essai 14. — Betteraves sucrières (18 septembre 1901).

25cc. de jus traités dans les mêmes conditions que pour l'essai 5, sauf que le traitement au bain-marie n'a duré que 1h. 1/2 au lieu de 2h.

1re demi-heure de distillation, azote ammoniacal °/₀ cc.	0,02798
2e — — °/₀ cc.	0,00209
	0,03007

La distillation directe avec la magnésie avait donné 0,01638 d'azote ammoniacal °/₀.

Je pourrais multiplier les exemples montrant les différences entre les dosages directs et avec traitement par l'acide chlorhydrique, mais cela n'aurait pas d'intérêt; ceux qui précèdent suffisent à démontrer l'exactitude de ce que j'ai dit précédemment sur l'action de l'acide sur les amides; on constatera aussi que, dans les dosages faits après traitement à l'acide, l'ammoniaque est complètement déplacée durant la première demi-heure de distillation; pendant la seconde demi-heure, il ne s'en dégage plus, ou seulement des quantités très minimes. Ce fait démontre bien encore que le dégagement continu d'ammoniaque dans les distillations directes par la magnésie était dû à la décomposition des amides; après traitement par l'acide, ces corps sont décomposés et après une demi-heure d'ébullition, toute l'ammoniaque étant déplacée et les corps azotés facilement hydrolysables ayant disparu, le dégagement s'arrête.

Avant d'aborder les expériences exécutées sur l'asparagine pure, je cite encore deux essais faits sur des betteraves fourragères récoltées en 1901 et analysées pendant la première semaine (mars 1902).

Essais 82 et 83. — 50cc. de jus + 50cc. d'eau + 4cc. d'acide chlorhydrique portés au bain-marie bouillant pendant 1h., additionnés après refroidissement de 100cc. d'eau et de 4gr. de magnésie.

	Betteraves à collet vert.	Betteraves à collet rose.
1re demi-heure de distillation, azote ammoniacal °/₀ cc.	0,0336	0,0378
2e — — °/₀ cc.	0,0000	0,0000
	0,0336	0,0378
La distillation directe avec la magnésie avait donné	0,0179	0,0179

Dans les expériences ci-dessous j'ai opéré sur l'asparagine seule.

Essais 17, 18, 19 et 20. — 0gr.,25 d'asparagine ont été dissous dans 100cc. d'eau, puis additionnés de 2cc.,5 d'acide chlorhydrique et portés au bain-marie bouillant pendant 2h. et 2h. 1/2; le liquide refroidi, additionné de 1gr.,5 de magnésie, a été distillé.

	2h. au bain-marie.		2h. 1/2 au bain-marie.	
	Asparagine L.	Asparagine P.	Asparagine L.	Asparagine P.
Azote ammoniacal °/₀ gr. après 1/2h. de distill.	4,820	4,297	5,893	5,226
— — °/₀ — un 3e 1/4 h.	0,194	0,167	0,166	0,389
	5,014	4,464	6,059	5,615
Soit °/₀ de l'azote total	26,07	23,92	32,46	30,08
ou °/₀ du dédoublement total	52,14	47,84	64,92	60,16

J'ai encore étudié l'action des acides sulfurique, azotique et acétique comparativement à celle de l'acide chlorhydrique.

Essais 25, 26, 27, 28, 29 et 30. — 0gr.,25 d'asparagine ont été dissous dans 100cc. d'eau et additionnés de quantités d'acides sulfurique, azotique et acétique dilués, d'acidité équivalente à 2cc.,5 d'acide chlorhydrique, puis traités exactement comme dans les essais 17 à 20; on a maintenu au bain-marie bouillant pendant 2h.

Pour pouvoir comparer plus facilement, je reproduis dans le tableau ci-dessous les résultats des essais 17 et 18.

Digitized by Google

Azote ammoniacal °/₀ gr.	Acide chlorhydrique		Acide azotique		Acide sulfurique		Acide acétique	
	Asparagine L.	Asparagine P.	Asparagine L.	Asparagine P.	Asparagine L.	Asparagine P.	Asparagine L.	Asparagine P.
Distillat. de 1/2 h.	4,820	4,297	6,508	6,398	5,409	5,437	0,659	0,741
après un 3° 1/4 h.	0,194	0,167	0,164	0,247	0,082	0,054	0,082	0,219
	5,014	4,464	6,672	6,645	5,491	5,491	0,741	0,960
°/₀ de l'azote total.	26,07	23,92	35,7	35,6	29,4	29,4	3,9	5,1
°/₀ du dédoublement total.....	52,14	47,84	71,4	71,2	58,8	58,8	7,8	10,2

Les acides minéraux agissent très fortement; l'acide acétique n'a pas attaqué l'asparagine, car les quantités d'azote ammoniacal obtenues correspondent à l'action propre de la magnésie.

Je puis conclure de ces essais que le dosage de l'ammoniaque dans les produits végétaux contenant des amides acides facilement décomposables, par déplacement direct par la magnésie, donne toujours des résultats trop forts; l'erreur est encore plus grande quand, pour une raison quelconque, on fait agir un acide minéral sur le produit analysé, avant de traiter par la magnésie.

Ce fait avait déjà été signalé par Schulze et Bosshard, puis par Rümpler. Il est évident que la réaction de la magnésie n'a pas plus de valeur au point de vue qualitatif et, avant d'admettre qu'il y a réellement de l'ammoniaque dans la betterave, il faut que nous ayons une méthode qui n'ait pas les inconvénients du déplacement direct. Schulze et Bosshard ont pensé l'avoir trouvée dans la séparation préalable de l'ammoniaque à l'état de phosphotungstate d'ammonium; ce précipité est alors décomposé par la magnésie comme dans le dosage ordinaire par déplacement.

L'acide phosphotungstique ne précipite pas seulement l'ammoniaque, mais aussi les matières albuminoïdes (albumines, albumoses ou propeptones, peptones), les bases lécithiques (bétaïne et choline), les bases xanthiques et les bases hexoniques; ces corps ne sont pas décomposés par la magnésie agissant à la température de l'ébullition.

Dans les ouvrages français, on ne trouve pas d'indications sur cette méthode; l'acide phosphotungstique est employé pour la recherche qualitative des alcaloïdes, mais je n'ai pas trouvé d'exemples d'application au dosage de l'ammoniaque.

Relativement au mode opératoire, je n'ai pas trouvé beaucoup de renseignements; Rümpler (*loc. cit.*) dit seulement de précipiter le jus avec un excès d'acide phosphotungstique, de laver ce précipité par l'acide sulfurique à 5 °/₀ et de déplacer l'ammoniaque par la chaux à froid ou la magnésie à chaud.

Le Dr Rumpler voulut bien, sur ma demande, compléter ces renseignements par les indications suivantes : 20gr. de pulpe ou de jus sont additionnés d'environ 30cc. de la solution de phosphotungstate de sodium, on laisse reposer quelque temps, filtre, lave et déplace l'ammoniaque dans le résidu par la magnésie. La solution de réactif est préparée comme suit : 120gr. de phosphate de sodium + 200gr. tungstate de sodium dissous dans 1000cc. d'eau et la solution claire additionnée de 100cc. d'acide sulfurique dilué (1 : 3). Le Dr Rümpler eut encore la complaisance de demander pour moi à M. Wendeler, des renseignements sur la méthode au phosphotungstate que cet auteur avait appliquée dans ses recherches sur les migrations de l'azote dans les produits de la fabrication du sucre [1]; Wendeler ne nous a pas précisé exactement les conditions dans lesquelles il avait opéré, il dit seulement que le liquide à précipiter est additionné d'acide sulfurique dilué, puis d'un excès d'acide phosphotungstique.

Andrlick, Urban et Franck ont également appliqué la séparation phosphotungstique au dosage de l'ammoniaque et de la bétaïne dans leurs études sur les produits de sucrerie; je reviendrai dans la suite sur leurs essais.

J'ai fait les expériences suivantes sur la séparation de l'ammoniaque dans les conditions indiquées par le Dr Rümpler.

Essai 78. — 25cc. de jus de betteraves sucrières (25 août 1901) sont additionnés de 30cc. de solution phosphotungstique acide; le mélange est laissé au repos pendant 6h.; le précipité lavé est décomposé par la magnésie.

Azote ammoniacal °/₀ cc. 0gr.,00308

1. *Die Deutsche Zuckerindustrie*, 1902, et *Bl. sucr. et dist.*, 18, 364.

Digitized by Google

Essai 79. — 25cc. de jus + 4cc. de solution de chlorure d'ammonium représentant 0gr.,040 de sel cristallisé, additionnés de 30cc. de solution phosphotungstique, et traités absolument comme dans l'essai 78.

Azote ammoniacal retrouvé °/₀ de la quantité ajoutée..... 4,6

La précipitation est donc très incomplète et les conditions mal choisies; j'ai constaté par la suite que la dose d'acide sulfurique employée dans ces essais était insuffisante; les 30cc. de réactif n'en contenaient que 1gr.,1.

J'ai dit plus haut que les chimistes du *Laboratoire de Prague pour l'Industrie sucrière* ont appliqué la séparation phosphotungstique au dosage de l'ammoniaque dans les produits de sucrerie; je n'ai pu obtenir directement de renseignements sur le mode opératoire suivi et je n'en ai trouvé que dans la note publiée [1] par ces auteurs sur les mélasses et les produits résiduaires analogues des sucreries.

Je cite textuellement :

« L'azote de la bétaïne et des bases précipitables par l'acide phosphotungstique fut déterminé en même temps que l'azote ammoniacal, mais sur deux prises d'essais : un essai servait au dosage de l'ammoniaque, l'autre à celui de la totalité de l'azote précipité dans ces conditions; la différence entre ces deux déterminations fut comptée comme azote de la bétaïne. On opéra comme suit : 50cc. du filtrat provenant de la précipitation des corps albuminoïdes, correspondant à 5gr. de la substance originale, furent mélangés avec 50cc. d'acide sulfurique dilué (1 : 1) et 50cc. de solution phosphotungstique (120gr. de phosphate de sodium et 200gr. de tungstate de sodium dissous à 1l., d'après Baumann et Böhmer).

Les solutions précipitées furent laissées 48h. sous une cloche de verre, filtrées et lavées avec environ 50cc. d'acide sulfurique (1 : 2). L'un des précipités servait à la destruction avec l'acide sulfurique pour déterminer la totalité de l'azote précipité, l'autre fut distillé avec le filtre avec l'émulsion d'hydrate de magnésium pour déterminer l'azote ammoniacal. »

Je ne discuterai pas ici l'exactitude du dosage des bases azotées dans ces conditions (les albuminoïdes ayant été précipités par l'hydrate de cuivre), et ne m'occuperai que de la détermination de l'ammoniaque.

La dose d'acide sulfurique est bien plus considérable que celle que m'avait indiquée le Dr Rümpler; les auteurs tchèques n'indiquent pas si les mélanges sont faits en poids ou en volume (1 : 1 et 1 : 2); j'ai admis le premier système c'est-à-dire que j'ai préparé mes solutions d'acide en mélangeant 1 partie en poids d'acide sulfurique avec 1 ou 2 parties d'eau, et je fais remarquer que si l'on prenait des volumes, les quantités d'acide seraient encore bien plus grandes.

Les 50cc. d'acide sulfurique dilué (1 : 1) contiennent ainsi 30gr. d'acide sulfurique qui se trouveront répartis, après le mélange avec le réactif et la prise d'essai, dans 150cc. de liquide.

(*A suivre.*)

CORRESPONDANCE

A propos de la préparation des ferro-siliciums [2] :

Paris, le 12 octobre 1902.

Monsieur le Directeur de la *Revue Générale de Chimie pure et appliquée*,
155, boulevard Malesherbes, Paris.

Cher Monsieur,

M. Jouve ergote et distingue. Je ne veux répondre qu'un mot à sa réplique, là, où il prétend avoir ignoré les travaux de M. Lebeau. Or, avant de communiquer sa note dont il parle à la Société Chimique, M. Jouve l'a bel et bien montrée à M. Lebeau en lui demandant son avis. Le point caractéristique de cette note — et qui constituerait l'unique contribution de M. Jouve à l'étude du ferro-silicium — était l'énoncé que le carbone pouvait déplacer le silicium dans les siliciures de fer et *vice-versa*.

M. Lebeau lui a immédiatement démontré combien cette hypothèse était gratuite et M. Jouve en convenait lui-même. Ceci ne l'a pas empêché de présenter sa note à la

1. *Zeitschrift für Zuckerindustrie in Böhmen*. Février 1901, 250.
2. Voyez *R. G. C.*, 1902, 5, 244.

Digitized by Google

Société Chimique, ce qui a fait dire à M. Lebeau devant moi : « Quelle confiance pourrait-on avoir dans l'honnêteté scientifique de M. Jouve ? »

Quant au reste de sa lettre, il me déplaît d'entrer en discussion avec M. Jouve. Je ne peux que regretter les quelques mois qu'il a passés à notre usine de Bozel et constater la satisfaction que son départ y a provoquée.

En ce qui me concerne, l'incident est clos.

Veuillez agréer, Monsieur le Directeur, l'assurance de mes sentiments très distingués.

Désiré Korda,
Administrateur délégué de la Compagnie générale d'Electro-Chimie.

BIBLIOGRAPHIE

L'année Photographique; par Albert Reyner. In-16, 324 p. Paris, Ch. Mendel.

La plupart des photographes amateurs ne sont pas des hommes de science, aussi ont-ils peu de publications scientifiques à leur disposition, en revanche les revues photographiques pratiques sont assez nombreuses. Un livre qui leur rapporte la connaissance des résultats des savants et la substance de la presse photographique, pendant l'année qui vient de s'écouler, ne peut qu'être bien accueilli. Il est regrettable que les indications bibliographiques soient incomplètes et ne mentionnent ni le tome, ni la page où celui, qui désire de plus amples renseignements, pourra trouver l'article original.

A. Granger,
Docteur ès sciences.

IVe Congrès International de Chimie appliquée tenu à Paris du 23 au 28 Juillet 1900, compte rendu in extenso; par H. Moissan et F. Dupont. Trois vol. grand in-16, de 617, 846 et 472 p. Paris, l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie. (1902.)

Le compte rendu est enfin paru, avec un retard considérable, probablement indépendant de la volonté des rédacteurs. Il contient le compte rendu des séances et les communications. Nous rappellerons que l'on avait décidé la création de dix sections :

Chimie analytique et appareils de précision, Industrie des produits inorganiques, Industrie des produits organiques, Métallurgie, Mines, Explosifs, Sucrerie, Fermentations, Chimie agricole, Hygiène-Chimie médicale et pharmaceutique, Photographie et Electrochimie. Il y a dans ces volumes des communications intéressantes qu'il nous est impossible de citer vu leur nombre.

A. Granger,
Docteur ès sciences.

Les applications utiles des ondes électriques, par A. Turpain, 1 vol. in-16 de 412 p. et 271 fig. Paris, lib. C. Naud. (1902.)

Ce livre n'est pas un ouvrage de chimie, il traite de l'électricité. Comme les chimistes ont déjà beaucoup de peine à se tenir au courant de ce qui les intéresse, on comprendra que la plupart d'entre eux soient obligés de délaisser la lecture des mémoires de physique. Si un auteur, de temps en temps, réunit en un volume toutes les publications relatives aux questions nouvelles et les ordonne de manière à en rendre la lecture et la compréhension faciles, on ne peut que l'en féliciter, car il permet au lecteur de se faire une idée de la question sans recourir au travail considérable qu'auraient nécessité les recherches dans les périodiques.

Le livre de M. Turpain est écrit dans un but de vulgarisation, aussi l'auteur a-t-il réduit la partie théorique à la fraction strictement nécessaire. L'ouvrage débute par la description des expériences de Hertz et des dispositifs permettant de produire des ondes électriques et de les observer. L'étude des divers appareils est faite avec beaucoup de détails. Deux chapitres sont consacrés à la télégraphie sans fil et aux applications des ondes à la télégraphie avec conducteur. Ensuite viennent deux autres chapitres : les courants de haute fréquence et les applications des ondes électriques à l'éclairage. Dans la dernière partie on trouvera des essais de théorie sur les cohéreurs et radioconducteurs, les excitateurs et antennes, l'examen de dispositifs concernant la télégraphie sans fil, l'application des ondes à la manœuvre d'appareils à distance, l'application des cohéreurs à la prévision des orages et une liste de brevets.

En résumé, c'est un livre d'une lecture très intéressante.

A. Granger,
Docteur ès sciences.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF.

Digitized by Google

La Métallographie microscopique[1]

PAR G. CARTAUD

Ingénieur-Chimiste

Une nappe liquide traversée par un flux de chaleur vertical n'est pas nécessairement physiquement homogène ; une couche de spermaceti fondu se partage spontanément, dans ces conditions, en un nombre constant, en régime permanent, de tourbillons se limitant les uns les autres, à la façon des alvéoles d'un gâteau de cire d'abeilles[2]. La nappe se recouvre, sous un éclairage convenable, d'un *réseau* à mailles hexagonales dont les contours sont les traces de plans verticaux séparant des unités histiques distinctes, bien que semblables. En un mot, la nappe n'est pas continue, mais possède une *structure* bien définie.

S'il en est ainsi des liquides, qui, à tort ou à raison, nous paraissent les types les plus parfaits de l'homogénéité physique et chimique, que doit-il en être des solides ?

En fait, nous n'avons guère rencontré de solides, au sens étymologique du mot, rigoureusement « amorphes ». Les verres, entre autres, que TAMMANN assimile aux liquides, sont là pour nous montrer que l'organisation structurale microscopique n'est pas le privilège exclusif des corps cristallins[3]. De même, la martensite, constituant immédiat des aciers trempés, a été considérée comme une sorte de verre amorphe, jusqu'au jour où M. OSMOND, en a reconnu la structure.

De nombreux exemples de ce genre doivent rendre défiants au sujet des substances réputées amorphes, et pourraient autoriser le soupçon d'insuffisance des moyens d'analyse mis en œuvre, inappropriés, peut-être, à rendre sensible, à *révéler* en quelque sorte, une structure *latente*, mais effective, capable de se manifester dans des conditions que l'art consiste précisément à rechercher.

Ces cas douteux, mis à part, les solides ne se montrent pas microscopiquement continus. Cette discontinuité, par exception seulement, visible sur section simplement polie, ressort clairement après traitement convenable, qui fait apparaître les traces des surfaces de séparation d'éléments figurés de structure indépendants. Hâtons-nous de dire que nous n'avons pas ainsi affaire à des illusions. Ces réseaux peuvent toujours être obtenus identiques à eux-mêmes, et par des méthodes différentes, se contrôlant et se complétant mutuellement.

La description de ces méthodes, appliquées aux alliages et aux métaux préparés en sections polies, fait l'objet de ce dernier article.

Classification des surfaces de séparation des éléments microscopiques des alliages et des métaux. — Avant d'entrer dans le cœur du sujet, il nous paraît nécessaire, pour faciliter l'intelligence de notre exposé, de donner une idée générale de la structure des métaux et des alliages.

Supposons le problème résolu, et les surfaces de séparation mises en évidence sur la section sous la forme de lignes d'aspects variés, généralement appelées : « *les joints* ».

Ces joints, pouvant délimiter des plages chimiquement identiques ou dissemblables, sont inégalement intéressants pour les observateurs.

L'hétérogénéité chimique préoccupant seule le chimiste, il s'attache surtout à mettre en évidence les joints de séparation des *constituants immédiats* du mélange. Ces constituants peuvent d'ailleurs être eux-mêmes chimiquement homogènes (éléments purs sous leurs différents états allotropiques, composés définis, solutions solides, *phases* indépendantes, en un mot, en équilibre stable ou métastable dans le mélange), ou bien des *complexes* hétérogènes, émulsions solides, ou constituants binaires ou ternaires, mélanges définis de plusieurs phases (mélanges *eutectiques*). Armé déjà de l'analyse élémentaire brute, il est guidé dans son interprétation par la connaissance des lois générales des équilibres, *la loi des phases*[4], entre autres, et par les nombreuses analogies déjà remarquées entre l'ordre de ségrégation des constituants métalliques dans le cours du refroidissement de l'alliage, et le processus de la congélation des solutions salines.

1. Pour les premières parties de cet article, voyez *R. G. C.*, 1902, 5, 189, 225.
2. H. BÉNARD, Thèse, Gauthier-Villars, 1901 ; *Rev. gén. des Sciences*, 15 et 30 décembre 1900.
3. G. CARTAUD, *C. r.*, 1901, [1], 132, 1327; OSMOND et CARTAUD, Métallographie et Mécanique. *Baumaterialienkunde*, Septembre 1901, fig. 17, 18, 19.
4. LE CHATELIER, *Rev. gén. des Sciences*, 1899, 759: BANCROFT, *The Phase rule*, Ithaca (U. S. A.); ROOZEBOOM, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standtpunkte der Phasenlehre; Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1901 ; ROOZEBOOM, Le fer et l'acier au point de vue de la doctrine des phases (trad. par F. OSMOND), *Contribution à l'étude des alliages*. Paris, Chamerot, 1901.

Digitized by Google

Les exigences du constructeur ou du mécanicien, qui font appel aux propriétés mécaniques des métaux, sont plus étendues. Un métal pur, par exemple, pour eux, n'est pas homogène. Il est généralement, en effet, constitué de cristaux élémentaires, dont les dimensions absolues, la forme, les relations de mitoyenneté l'intéressent au plus haut point. Le plus souvent, les axes cristallographiques de ces cristaux intégrants ne présentent entre eux aucune relation définie, disposition d'ailleurs avantageuse, la continuité des clivages étant ainsi brisée par la multiplicité des joints. Chaque individu cristallin, limité dans son accroissement par ses voisins, offre l'aspect d'un polyèdre irrégulier; ce n'est pas un cristal à faces définies, mais un *grain*, terminé par des surfaces planes ou courbes semblables aux cloisons des bulles de savon soufflées dans une auge de verre. La structure de l'ensemble est ainsi l'analogue de celle des roches grenues. La figure 5 présente au grossissement de 200 diamètres un semblable réseau grenu. Une goutte de zinc fondu a été projetée sur une plaque de verre froide, et la légère déformation, causée par le retrait brusque du métal, a suffi pour faire apparaître les joints des grains, sur la surface polie en contact avec le verre.

Ici, l'intérieur de chaque grain est resté lisse et ne montre pas la structure de la *pâte* cristalline. Ce résultat se trouve atteint au contraire dans la figure 10, dont trois grains indépendants se partagent le champ (250 diamètres). Ce point a été pris sur la surface primitivement appliquée sur le verre, d'une coulée de soudure des plombiers sur plaque de verre inclinée. En cette région, l'adhérence de l'alliage n'a pas été parfaite, et dans cette sorte de géode fortuite, la structure s'est librement développée, la surface restant suffisamment plane pour être photographiée. Les trois individus cristallins de la figure appartiennent plutôt au type désigné par les pétrographes sous le nom de *cristallites;* ils auraient, en développement libre, acquis des formes dendritiques semblables à ces figures dites en « feuille de fougère », que l'on rencontre à la surface de certains lingots métalliques, et notamment de l'antimoine régule.

Les joints séparant des colonies de cristallites sont nécessairement plus sinueux et irréguliers que ne le sont les joints de grains cristallins; dans certains cas, ils vont même jusqu'à imiter les sutures des os du crâne. Fait assez intéressant, il suffit quelquefois d'allier à un métal une proportion infime d'un élément étranger pour transformer sa structure grenue en structure cristallitique. L'or pur et ses alliages avec 0,2 % de Bi, Zr, Rh, Zn, Pd, ou Tl sont entièrement formés de grains cristallins. L'addition à l'or pur de la même proportion de Li, Se, In ou Sb se traduit au contraire par un passage de plus en plus marqué de ces grains aux cristallites, et les joints prennent l'aspect de sutures compliquées [1].

Un exemple de structure à grains dont la pâte est franchement cristalline est maintenant fourni par la figure 11, représentant un point d'un enduit de fer doux obtenu par la réduction du chlorure ferreux par l'hydrogène. Chaque grain paraît ici constitué par un empilement de petits cubes rappelant les gradins d'Haüy. Dans un des grains, se présentant à peu près suivant une face *p*, ces cubes montrent leurs faces carrées; dans les autres, ils se présentent suivant une arête, avec une inclinaison constante dans chaque grain, mais variable d'un grain à son voisin; dans d'autres régions, en dehors du champ, il s'en présente par les sommets.

Les grains des métaux ou alliages homogènes peuvent être constitués enfin, non plus seulement par des individus cristallins uniques, mais aussi par des cristaux polysynthétiques. A l'exemple de ces grains de feldspaths des roches, formés de la juxtaposition de lamelles hémitropes, ces grains métalliques peuvent être une association de cristaux maclés. Dans chaque grain, les plages à contours rectilignes de même réseau cristallographique, présentent des figures de corrosion de même orientation, et s'éclairent simultanément en lumière oblique [2]. Dans la figure 6, photographie en éclairage oblique d'une section attaquée d'un ferro-nickel, à 58,3 % de Ni (25 diam.), les grains se partagent en lambeaux alternativement clairs ou sombres. Une structure semblable se rencontre dans le nickel, le cuivre rouge, le fer γ (fig. 16), le bronze mécanique, les laitons industriels [3].

Si nous passons maintenant aux alliages hétérogènes, il est clair que les propriétés mécaniques doivent dépendre aussi bien de la nature des constituants que de leurs dimensions absolues, leurs formes propres, et leur mode mutuel d'assemblage. Ici encore, peuvent se rencontrer des grains; mais il peut arriver, cette fois, que les joints aient une épaisseur finie, et soient remplis d'un *ciment*. L'aspect de grains de première consolidation cimentés par un eutectique est fréquent dans les alliages (photogramme 12).

1. Roberts-Austen et Osmond, Recherches sur la structure des métaux, sa genèse et ses transformations. *Bl. Soc. encouragement*, Août 1897. — Contribution, 65.
2. Voyez article précédent, fig. 3.
3. Voyez Charpy, Contribution à l'étude des alliages, Paris 1901, 1, planches II, III, IV.

Digitized by Google

Cependant, les constituants se séparant généralement de l'alliage fondu à des températures différentes, on conçoit que les cristaux de première consolidation puissent, au sein de « l'eau mère », non encore solidifiée, acquérir des formes cristallines extérieures plus librement développées, que dans le cas de la solidification d'un seul bloc, d'une masse de métal pur. Dans quelques cas, il se concrète ainsi de vrais cristaux à angles vifs et contours rectilignes. Tels sont les cristaux d'antimoine dans les alliages d'antimoine-cuivre et antimoine-plomb, les cubes du composé SbSn, décrits par M. CHARPY[1], les aiguilles prismatiques de Rhabdite des fers météoriques; tels sont aussi, les gros cristaux de silicium des bords du champ dans la figure 3. Malgré la netteté des figures sur les coupes, il ne faut pas se hâter, cependant, d'affirmer que l'on a affaire à des cristaux bien réguliers. M. LE CHATELIER a isolé des alliages de fer et de zinc des cristaux à faces brillantes et de composition définie; semblables au premier aspect à des prismes hexagonaux, ils échappent, en réalité, à toute mesure cristallographique, et présentent l'aspect de petits tonneaux[2].

Plus généralement, les cristaux des alliages ne dépassent pas le stade cristallitique et affectent des formes arborescentes aux contours plus ou moins arrondis. Les parties noires du photogramme 1 sont les sections par le plan de la coupe des branches de cristallites du composé $AuAl^2$, d'un alliage d'or et d'aluminium. Il en est de même des parties blanches de la figure 9, représentant le squelette de première consolidation d'un bronze à 19 % d'étain coulé en sable. Dans ces deux exemples, les branches secondaires des cristallites sont normales aux branches primaires; elles peuvent leur être obliques, comme dans le composé Zn^4Cu, décrit par M. LE CHATELIER[3]. M. CHARPY[4] a enfin rencontré dans les bronzes un composé $SnCu^3$, et dans d'autres alliages, un composé $SbCu^3$, affectant l'aspect d'étoiles à six branches à 60°, semblables à certaines fleurs de glace étudiées par TYNDALL.

Peut-être est-il permis de tirer une conclusion de la fréquence de ces formes cristallitiques dans les alliages. Alors que l'évaporation spontanée de solutions aqueuses de divers aluns donne naissance à des octaèdres à faces terminées, une solution sirupeuse d'alun de chrôme épaissie par la transformation suffisamment poussée du sel violet en sel vert, une solution d'alun potassique ou d'alun de cœsium convenablement épaissie avec de la gomme arabique, donnent au contraire naissance à des cristallites en délicates arborescences[5]. Ces faits, dont nous avons d'autres exemples, donnent à penser que les cristallites des alliages doivent se développer dans un milieu passablement pâteux ou visqueux; ce qui n'a rien d'invraisemblable.

Ces trois modes cristallins, cristaux terminés, cristallites et grains, engendrent des réseaux[6] qui définissent la structure *actuelle* de l'agrégat. A ces réseaux peuvent aussi s'adjoindre les traces, enregistrées par pseudomorphose, d'états d'équilibre moléculaires antérieurs; ce sont alors, en quelque sorte, des *réseaux témoins* de l'organisation ayant précédé l'organisation actuelle. C'est ainsi qu'une attaque profonde, sur la face *p*. d'un cristal cubique de fer poli fait apparaître, un réseau cellulaire[7], dont les joints ne sont accompagnés d'aucun changement dans l'aspect et la continuité de la pâte cristalline. Des faits de ce genre sont fréquents dans le fer, dont les points de transformation allotropique peuvent être assimilés à autant de points distincts de solidification et d'organisation. Les cristallites de fer γ, constituants de première consolidation d'une masse d'acier doux, se montrent après refroidissement à la température ordinaire, subdivisés en colonies de grains d'orientations indépendantes, correspondant à la forme allotropique α, stable à la température ordinaire. Les squelettes octaédriques de fer γ, agissant à la façon des rhomboèdres de calcite des grès de Fontainebleau, ont servi de moule pseudomorphique rigide à l'organisation actuelle α.

Avant de terminer cet aperçu général, il nous reste à signaler les réseaux qui peuvent apparaître dans les corps amorphes, et dont l'étude a besoin d'être poursuivie; ces réseaux intéressent également les corps cristallisés dans lesquels ils peuvent coexister, et se relier de façon plus ou moins étroite, avec des réseaux actuels, grenus ou cristallitiques.

1. Contribution, Paris 1901, 121, fig. 30; 203. fig. 13, 14.
2. *Bl. Soc. encouragement*, Avril 1896. — Contribution, 65.
3. Contribution, 421, fig. 18.
4. Contribution, 121, fig. 26 et 203, fig. 15.
5. OSMOND et CARTAUD, Sur la cristallographie du fer. *A. des Mines*, Août 1900, fig. 2, 3, 4, 5, planche V.
6. Le mot réseau n'a pas ici le sens qu'on lui donne en cristallographie. Il s'agit ici des réseaux à mailles plus ou moins régulières dessinés par les joints de l'agrégat.
7. *C. r.*, *loco citato*, Métallographie et Mécanique (*loc. cit.*), fig. 29 et 30,

Digitized by Google

DESCRIPTION DES MÉTHODES.

Constituants naturellement colorés. — La technique de l'étude micrographique des tissus organisés est, comme on sait, en partie fondée sur l'emploi de réactifs spéciaux, colorant d'une teinte commune tous les éléments histologiques de même nature. Une semblable différenciation se trouve tout naturellement réalisée dans les alliages lorsque les constituants sont de couleur et de pouvoir réfléchissant différents. En vérité, il faut déjà des différences absolues assez notables pour permettre une distinction bien évidente. Ce n'est guère, par exemple, que d'un œil bien prévenu, que les inclusions de carbure de fer peuvent se reconnaître, sur section bien plane, des plages de fer pur, dont l'éclat est un peu moindre. Dans la plupart des cas, les observations recueillies, dans ce premier examen de la section simplement polie, ne sont encore que les premières données de l'enquête méthodique, qui doit nous conduire à la connaissance de la structure ; l'existence des constituants très fortement colorés pourra seule être formellement affirmée sans autre contrôle. Les alliages d'or et d'aluminium contiennent, par exemple, un composé défini[1] $AuAl^2$ d'une très belle coloration rouge pourpre, dont les inclusions se détachent d'une manière bien tranchée sur le fond blanc ou jaune de l'alliage. Ces inclusions sont les parties foncées du photogramme 1 représentant sous un grossissement de 100 diamètres un point d'une section polie de l'alliage Au 54, Al 46 %. La photographie a été prise avec une plaque orthochromatique sensible au jaune et au vert, insensible au rouge[2]. D'autres exemples de constituants de colorations nettement dissemblables ont été rencontrés par M. CHARPY[3] dans l'étude des alliages cuivre-zinc et cuivre-étain ; les parties riches en cuivre se distinguent par leur couleur jaune des parties blanches où dominent le zinc ou l'étain ; la distinction est bien nette encore dans les alliages cuivre-antimoine contenant de 25 à 70 % de cuivre, où se rencontre un composé $SbCu^2$ d'une belle couleur violette, donnant à l'alliage lui-même une teinte violette. Ici cependant, les rayons violets étant très actiniques, les plages violettes viennent en blanc sur la photographie exécutée dans les conditions ordinaires, et ne se distinguent pas des parties blanches de l'alliage.

De telles différences de coloration, exceptionnelles dans les alliages de métaux voisins, sont fréquentes dans les alliages entre métalloïdes et métaux. Le graphite est visible sans autre préparation sur une section polie de fonte ; les lamelles de graphite d'une fonte d'hématite en gueuses apparaissent dans le photogramme 2 (100 diam.) sous l'aspect de filaments noirs ondulés. De même le carborundum en petits cristaux rubis ou bleu foncé, se reconnaît dans la fonte ou l'acier fondu par simple polissage. SORBY[4], qui en fit des premiers l'observation, considérait ces cristaux comme une variété de silicium. Le silicium lui-même, par sa couleur et son moindre éclat, se distingue aisément lorsqu'il est en inclusions dans une masse métallique. Ce fait est illustré par le photogramme 3 effectué au grossissement de 800 diamètres. C'est un point d'une section polie d'un culot obtenu par M. LEBEAU[5] en dissolvant dans l'argent un peu de fer et un excès de silicium. Le silicium s'y montre en gros cristaux de première consolidation, sur les bords du champ, et en inclusions irrégulières et fines, engagé dans un eutectique. La plaque photographique, moins sensible que la rétine, n'a pas enregistré ici de différence notable entre les colorations gris ardoise du silicium, et gris jaunâtre du siliciure Si^2Fe représenté dans le champ par trois bandes étroites parallèles orientées de bas en haut.

Tous les métaux industriels contiennent enfin des inclusions non métalliques, visibles sur section polie, dont l'étude détaillée n'a pas encore été faite, et confondues, bien que de natures très différentes, sous la dénomination commune de *scorie*. Ce sont suivant les cas des oxydes, sulfures, silicates basiques etc., rarement homogènes, d'une identification difficile, à cause de leur faible masse. La connaissance de la nature de cette scorie a sans doute moins d'importance pour les praticiens que son mode de distribution dans le métal, qui influe plus directement sur les propriétés mécaniques de l'ensemble. Cette scorie, peu dangereuse si elle se trouve comme émulsionnée en petites inclusions dans la masse, peut au contraire être rassemblée dans certaines régions, où elle peut devenir un chemin tout tracé pour la désagrégation future ; les affleurements « à la peau » du métal de tels

1. C'est le premier exemple que l'on ait connu de composé défini ayant un point de fusion supérieur à ceux des deux métaux de l'alliage. — Etudié par ROBERTS-AUSTEN en 1891. — Etude micrographique faite par OSMOND « La Métallographie considérée comme méthode d'essai ». *Baumaterialienkunde*, Stuttgart 1897.

2. M. OSMOND qui a fait cette photographie avait également interposé entre la source lumineuse et le prisme éclaireur un verre d'une teinte verte complémentaire de celle du composé pourpre qui vient ainsi sur la photographie en noir pur.

3. *Bl. Soc. encouragement*, Mars 1897. — Contribution, 121.

4. *J. Iron and Steel Institute*, 1886, 1, 140.

5. *A. Chim. Phys.*, 7e série, 1902, 26, 5.

Digitized by Google

amas, agissent enfin à la façon d'entailles naturelles, qui augmentent souvent notablement la fragilité. Un exemple de ce fait est fourni par le photogramme 4[1], représentant grossi 150 fois, un point pris sur le bord de la section d'un tube de nickel donnant des criques à l'étirage et impropre à tout service. Cette anomalie s'explique par la présence, normalement à la paroi, d'inclusions ramuleuses d'oxyde, provenant du recuit du métal à température trop élevée. C'est un accident semblable à celui que désignent les sidérurgistes sous le nom *d'acier brûlé*. Dans ce dernier exemple cependant, il faut distinguer le cas où les grains se sont simplement accrus en dimension d'une façon anormale, sous l'influence du recuit[2], le métal peut alors être amélioré par une série de recuits successifs à température convenable, et le cas où les grains se trouvent cimentés par une couche d'oxyde ; le métal oxydé ne présente plus « de corps » et ne peut être régénéré.

Ajoutons enfin que le simple polissage plan permet avec facilité de reconnaître dans un métal l'existence de solutions de continuité, soufflures et pailles, criques et tapures, de peu d'intérêt pour le chimiste, mais fort importantes à connaître pour le métallurgiste.

Le polissage envisagé comme révélateur de la structure. — Nous avons vu dans la description que nous en avons faite, que la technique du polissage se partageait, en principe, en deux phases distinctes. L'une que nous avons appelée, comme M. Le Chatelier : « dégrossissage », que l'on pourrait appeler *usure par striage* et dont le mécanisme rappelle celui de l'ajustage à la lime, et l'autre que nous avons appelée « finissage » qui agit par un mécanisme à première vue très différent. Dans l'une on fait usage de l'émeri, substance d'une dureté minéralogique au moins égale à celle de la substance à polir, couvrant la section de stries parallèles et d'égale profondeur, que l'on remplace par d'autres stries de plus en plus fines à mesure que l'émeri employé est moins grossier et plus riche en oxyde de fer. Dans l'autre, on fait usage d'une substance qui doit user la section *sans la rayer*. La même alumine qui nous sert couramment au polissage du fer et de l'acier nous a permis de polir des substances de duretés les plus variées. Le résultat est aussi parfait qu'il s'agisse de la galène (dureté 2,5), de la calcite ($D = 3$), de la fluorine ($D = 4$) ou d'un culot de verre ($D = 6$ env.) ; le travail est simplement plus rapide pour les moins dures que pour les plus dures.

Les phases de cette usure sont d'une observation plus aisée au moyen du rouge d'Angleterre qui agit moins énergiquement que l'alumine ; la progression du polissage peut alors être suivie en portant la plaquette de temps à autre sous le microscope. Si la vitesse du plateau est suffisamment réduite, on peut se rendre compte de ce que ces progrès sont très inégalement rapides suivant l'état d'usure du drap, la pression de la section sur le drap, et surtout la quantité d'eau dont on l'humecte. Une trop grande quantité d'eau retarde le polissage ; si cette eau vient à manquer le travail devient pénible, une section métallique perd son éclat et prend un reflet opalin ; mais ce dernier effet disparaît par addition d'une nouvelle quantité d'eau. C'est donc dans des limites étroites d'humectation qu'il faut opérer pour avancer rapidement.

Ces irrégularités rendaient le polissage au rouge d'Angleterre une opération souvent longue et délicate. Cependant cette perte de temps n'était pas sans profit pour l'observateur ; le polissage constituant à lui seul une méthode d'analyse. Certains constituants se polissent avant d'autres ; telle raie effacée déjà dans la traversée de certaines plages, reparaît à travers d'autres plages moins avancées. La dureté spécifique des constituants intervient ici pour révéler la structure immédiate. D'autre part cet accident que nous avons signalé, produit par la trop grande sécheresse du plateau, fournit quelquefois de précieux indices. Cet aspect opalin que prend la section (le fait est visible au microscope), est dû à la pénétration, l'adhérence de la matière à polir dans les régions les plus tendres. M. Arnold, de Sheffield, s'est même servi couramment de cette méthode pour distinguer, dans l'acier, les inclusions dures de carbure de fer des régions non carburées, qui s'incrustent et ne réfléchissent plus.

Mais l'inégale résistance à l'usure des éléments de l'agrégat se manifeste encore d'une autre manière. Une section polie d'acier, par exemple, n'est jamais rigoureusement plane après finissage. On constate en manœuvrant la vis micrométrique du microscope que certaines parties deviennent alternativement plus brillantes ou plus sombres que le reste du champ, ce qui annonce des différences de relief microscopique. Il faut pouvoir reconnaître les creux des reliefs : les réseaux en creux seront ceux qui donneront des lignes focales brillantes au-dessus du point, et les lignes focales brillantes au-dessous du point correspondront aux reliefs.

De telles apparences ont été constatées par Sorby, Martens, et surtout Behrens qui les

1. Les stries visibles sur la photographie ont été produites en cours de finissage par le détachement par le drap de petits grains durs des veines de scorie.

2. Voyez à ce sujet : F. Osmond, *Bl. Soc. encouragement*, Mai 1895. — Contribution, 1901, 308 ; *A. des Mines*, Août 1895 ou G. Cartaud, *R. Phys. Chim.*, 1901, 10, 436.

Digitized by Google

ont utilisées dans quelques cas pour la mise en évidence de la structure. M. Osmond a cherché à accentuer encore ces différences, au point d'en faire une méthode systématique d'analyse, qu'il appelle la méthode par « *polissage en bas-relief* » et qui lui a été très précieuse dans son étude de la constitution des aciers au carbone.

Les plaquettes d'acier, après finissage sur drap, sont frottées sur un parchemin humide chargé d'oxyde de fer ou de sulfate de chaux, bien tendu sur une plaque de bois. Les aciers recuits sont formés par le mélange de deux constituants indépendants inégalement durs, le fer pur ou « *ferrite* » d'une dureté de 3,7 à 3,9 d'après Behrens, et la « *cémentite* » carbure de fer (Fe^3C) dans les aciers au carbone, mais pouvant contenir du manganèse ou du chrome, et dont la dureté peut varier alors de 6 à 7. Après un nombre convenable de frictions la cémentite vient en vigoureux relief sur la ferrite, et la structure devient d'une netteté très remarquable : on s'en rendra compte par le photogramme 13 (1000 diamètres) représentant un point d'une préparation d'un acier hypereutectique à 1,50 % de carbone. Des inclusions relativement grosses de cémentite y sont discernables sur un fond de *perlite* [1], alliage eutectique formé de lamelles alternées dures et douces de ferrite et de cémentite. En mettant en éclairage vertical au point sur la ferrite, les fines lamelles de cémentite paraissent noires, alors que la grosse bande de cémentite reste brillante, reconnaissable d'une bande semblable de ferrite, à son beau poli et à son relief par rapport à l'ensemble moins dur de la perlite. On remarquera de plus que les bords de la bande sont légèrement estompés, donnant un trait ombré continu d'une largeur appréciable ; c'est que le polissage, comme le ferait une attaque, a arrondi les bords, qui par leur inclinaison ne réfléchissent plus dans l'objectif la lumière qui les frappe ; il est clair que si l'épaisseur de la bande se réduisait à une lamelle, les deux traits d'ombre qui la bordent se réuniraient en un filet noir unique ; c'est l'aspect des lamelles de cémentite de la perlite voisine.

Le parchemin humide est le substratum qui convient le mieux pour le polissage en bas-relief des aciers ; cela ne veut pas dire qu'il soit nécessairement indiqué pour des alliages moins durs. On obtiendra généralement un bas-relief accentué avec tout substratum élastique et mou. Une peau de chamois sèche imprégnée d'oxyde de fer, tendue sur un plateau, donne souvent de bons effets de ce genre.

Polissage-attaque. — C'est le nom que donne M. Osmond à une méthode qu'il a appliquée à l'étude micrographique des aciers. Elle consiste en principe à adjoindre au polissage en bas-relief l'action d'un réactif à peu près inactif par lui-même mais dont l'activité peut s'exalter par le frottement.

L'origine en est assez curieuse. M. Werlein avait signalé à M. Osmond l'emploi par certains polisseurs de métaux, dans leur travail, de l'infusion de racine de réglisse, la boisson populaire appelée « coco ». L'expérimentant à son tour, ce dernier constata que loin d'agir comme un lubrifiant qui rendrait le travail moins pénible, cette infusion colorait certains constituants des aciers ; elle produisait une attaque non pas brutale, mais lentement progressive. En imbibant de coco le parchemin servant au polissage en bas-relief, à la dénivellation mutuelle des constituants, s'ajoutent les effets d'une attaque sélective ou différentielle de ceux-ci, nuançant certains d'entre eux d'une gamme de colorations variant du jaune clair au bleu et au noir, en passant par le brun. Le bas-relief donne de belles oppositions d'ombre et de lumière, l'attaque lente et régulière peut etre arrêtée au point voulu, et fouille avec délicatesse les moindres détails de structure ; enfin la friction empêche la formation de patines opaques. Tout concourt donc à donner des préparations nettes et intelligibles. L'infusion de réglisse est, il est vrai, un réactif assez peu fidèle et défini ; inactive au début, son activité ne se développait qu'en vieillissant [2]. Elle est avantageusement remplacée par une solution de nitrate d'ammoniaque [3] à 2 %. Il suffit d'en verser quelques gouttes sur le parchemin humide, puis de le laver à grande eau.

La méthode du polissage-attaque ne convient pas seulement à la différenciation des constituants immédiats ; elle permet encore d'en résoudre la structure individuelle. A son aide M. Osmond a pu définir ces constituants de transition, qu'il a dédiés à Sorby et M. Troost, et qui caractérisent les aciers ayant subi une trempe douce, trempe au plomb, à l'huile, à l'air. Le photogramme 14 représente au grossissement de 1000 diamètres un point d'une préparation par polissage-attaque d'un acier à 0,45% de carbone chauffé

1. Ce nom créé par M. Howe, et dont nous avons donné l'étymologie, est déjà employé par les pétrographes pour toute une catégorie de roches et un mode de structure qui n'a rien de commun avec celui-ci.

2. L'infusion fraîche contient avec des matières gommeuses, le sel ammoniacal d'un glucoside azoté à fonction acide, la glycyrrhizine. L'altération spontanée de la liqueur doit s'expliquer par un dédoublement sous l'influence d'un ferment soluble à la façon dont les glucosides présentent de si nombreux exemples, et dont l'un des termes serait un sel ammoniacal. Ce raisonnement conduisait à étudier l'action des sels ammoniacaux, qui tous se sont montrés agir d'une façon intéressante.

3. Osmond et Cartaud, *The Metallographist*, Janvier 1900.

Digitized by Google

à 825° et trempé à 720° dans le plomb fondant. Les lambeaux blancs sont des grains de ferrite ; les parties colorées qui les entourent sont formées de constituants intermédiaires entre la perlite et la martensite, représentant des étapes vers l'équilibre stable représenté par la perlite. Un autre exemple plus frappant encore est fourni par la *martensite*, constituant des aciers trempés qu'il a dédié à M. MARTENS, forme métastable en partie transformée de la solution solide, qui dans le cours du refroidissement lent, abandonne soit du fer pur, soit du carbure de fer, puis au point de récalescence, se transforme en perlite. Considérée d'abord comme amorphe, le polissage-attaque la résout en fines aiguilles enchevêtrées, généralement disposées à 60°. Tel est l'aspect du photogramme 8 représentant sous 1000 diamètres un point du même acier à 0,45°/₀ de C, recuit à 825° et trempé à 720°, cette fois dans un mélange réfrigérant à 20°.

Ajoutons enfin que les grains d'une même substance peuvent, par suite de leurs différences d'orientation cristallographique, se corroder et s'user sur une même coupe avec des vitesses inégales, et devenir, par dénivellation mutuelle, apparents sur la section. Le simple polissage en bas-relief a permis à M. OSMOND de mettre en évidence les joints des grains maclés des aciers manganèse à 12°/₀ de Mn.[1]. Lorsqu'il s'agit au contraire de dessiner la structure des cuivres rouges, M. BEHRENS s'est servi de la méthode du polissage-attaque en prenant comme susbtratum le drap chargé d'oxyde de fer ou de chrome, et comme rongeant l'eau ammoniacale[2].

Méthode sclérométrique. — Les méthodes précédentes utilisent l'inégale dureté spécifique des constituants par leur inégale résistance à l'usure. Cette dureté peut encore être mise à contribution par *striage*, au moyen de substances de duretés connues, de la section polie.

Dès 1822 MOHS[3], avait constitué pour apprécier la dureté des minéraux une *échelle de dureté* comprenant dix espèces dont chacune raie l'espèce précédente, mais est rayée par celle qui la suit. Cette échelle peut également convenir aux métaux polis. Les forges de Saint-Jacques, de la Compagnie de Châtillon-Commentry[4], l'utilisent pour se guider dans la trempe de leurs aciers en y intercalant quatre échelons intermédiaires :

1	Talc.	4,5	Giobertite.	7	Quartz.
2	Gypse ou sel gemme.	5	Apatite.	8	Topaze.
3	Calcite.	5,5	Wernerite.	9	Corindon.
3,5	Strontianite.	6	Orthose.	10	Diamant.
4	Fluorine.	6,5	Epidote.		

Il peut être plus commode de faire, à l'exemple de GOLLNER[5], ces essais au moyen de types métalliques ayant la forme de crayons terminés par une pointe, dont l'énumération suit :

Echelle de GOLLNER.	Plomb doux pur. Etain pur. Plomb dur. Cuivre recuit pur. Cuivre coulé pur. Bronze doux (85 Cu, 10 Sn, 5 Zn). Fonte recuite. Fer puddlé à nerfs. Fonte gris clair à grain fin. Fonte durcie (refondue au réverbère avec 10 °/₀ de fer puddlé) Acier doux (0,15 °/₀ C.). Acier mi-doux (0,45 °/₀ C.). Acier dur (0,96 °/₀ C). Acier au creuset trempé, revenu au bleu. Acier au creuset trempé, revenu du violet à l'orangé. Acier au creuset trempé, revenu au jaune paille. Bronze dur (83 Cu, 17 Zn). Acier au creuset trempé non revenu.

1. *A. des Mines*, Janvier 1900, fig. 40.
2. Das mikroskopische Gefüge der Metalle und Legierungen, Leipzig, Léopold Voss, 1894, 68.
3. Grundriss der Mineralogie, Dresde, 1re partie, 314.
4. D'après un rapport très documenté de M. OSMOND à la Commission des méthodes d'essai des matériaux de construction « Sur les essais par pénétration statique et par striage », 2e session, section A. 23 Août 1893.
5. D'après OSMOND (*loc. cit.*) et KIRSCH Mittheil. des k. k. technol. Gewerbe-Museums in Wien, 1891.

Digitized by Google

Plus récemment BEHRENS[1], s'est servi dans ce but d'une série d'aiguilles métalliques dont la dureté est rapportée à l'échelle de MOHS :

Echelle de BEHRENS.	1	Plomb.
	1,7	Etain.
	2	Etain dur[2].
	1,5 à 2,2	Plomb dur[3].
	2,5	Zinc.
	3	Cuivre.
	3,1	Laiton.
	3,3	Bronze à canons.
	3,5	Bronze à 12 °/₀ Sn.
	3,7	Bronze à 18 °/₀ Sn.
	3,7 à 3,9	Fer tréfilé.
	4	Aiguille à coudre revenue au jaune de 3e ordre.
	5	Aiguille à coudre revenue au bleu de 2e ordre.
	6	Aciers spéciaux (à perforer) revenus au jaune de 1er ordre.
	6,2 à 6,5	Acier au chrome.
	7 à 7,3	Ferro-chrome à 50 °/₀.

Les aiguilles sont frottées en travers de la section polie, et l'on reconnaît au microscope les plages rayées et les plages non rayées. Une fructueuse application de cette méthode est celle qui a conduit M. OSMOND à la découverte d'un très intéressant constituant immédiat des aciers, qu'il a dédié à M. ROBERTS-AUSTEN sous le nom d'*austenite*. Il disposait d'échantillons préparés par le procédé DEMENGE, qui consiste à couler de l'acier doux dans un moule revêtu d'une brasque de charbon ; les éprouvettes sont alors à carburation décroissante, et on rencontre sur une section polie de quelques centimètres, la gamme de tous les aciers compris entre l'acier extra-doux et l'acier extra-dur[4]. Si l'on raie une telle préparation, énergiquement trempée avant polissage, on constate que la raie partant du bord (0,35°/₀ de C) s'interrompt quand elle gagne les régions dures (0,70°/₀ environ) mais, fait imprévu, réapparaît dans les régions où la teneur en carbone dépasse environ 1,30 °/₀ de carbone. D'ailleurs, dans ces régions, la raie présente de fréquentes solutions de continuité, ce qui annonce la présence de deux constituants, l'un dur et l'autre plus doux[5].

Une étude plus complète a permis à M. OSMOND d'identifier ces deux constituants; le plus dur est la martensite déjà connue, le plus doux est un constituant jusque-là inconnu dans lequel le fer est maintenu intégralement à l'état allotropique γ.

La possibilité ou l'impossibilité de rayer tel constituant avec un style de dureté connue est un précieux caractère spécifique; l'aspect même de la rayure en est un autre sur l'utilité duquel a insisté M. MARTENS[6]. Voici à titre d'exemple l'aspect des raies produites sur divers métaux par une pointe de diamant ayant la forme d'un angle trièdre de 90° :

Plomb, étain. — Bords empâtés, déchiquetés ; raies onduleuses.
Zinc. — Donne de longs copeaux; bords plus nets que pour les précédents ; raies onduleuses.
Cuivre. — Intermédiaires entre le zinc et l'étain ; petits copeaux.
Laiton. — Copeaux courts; bords comme pour le cuivre et le zinc.
Nickel. — Copeaux longs comme pour le zinc.
Acier recuit. — Copeaux très longs.
Verre-acier trempé. — Copeaux courts; raies nettes.

On peut, à ces observations qualitatives, donner un caractère quantitatif en faisant usage de scléromètres analogues à ceux des minéralogistes. Les chiffres obtenus, d'une signification absolue évidemment assez obscure, peuvent néanmoins traduire des relations

1. Mikroskopische Gefüge (*loc. cit.*).
2. Contenant probablement un peu de fer.
3. Contenant probablement de l'antimoine.
4. L'emploi de telles préparations est très utile en métallographie, pour étudier la structure de la série ininterrompue des alliages de deux métaux. Un exemple très typique en est encore indiqué par M. LE CHATELIER dans son étude des alliages cuivre-aluminium. L'aluminium et le cuivre fondus se superposent dans un creuset en donnant une surface de séparation à travers laquelle s'effectue la diffusion réciproque des deux métaux. Dans le culot solidifié, la gamme tout entière des alliages se retrouve sur une épaisseur très minime de la section verticale. *Bl. Soc. encouragement*, 1900. Contribution 437.
5. OSMOND, *C. r.*, 11 novembre 1895.
6. *Mittheilungen aus den k. technischen Versuchsanstalten*, 1890, 5e et 6e cahiers et OSMOND (rapport cité).

Digitized by Google

intéressantes. Des études de ce genre ont été entreprises sur les métaux par TURNER [1], KEEP [2], HUGUENY [3], MARTENS [4].

Celles de ce dernier observateur [5] empruntent pour les métallographes, au caractère même de leur auteur, un intérêt plus immédiat. Au lieu de mesurer à l'exemple de SEEBECK, FRANZ, HUGUENY, l'effort tangentiel nécessaire à la production sous charge donnée de la première strie visible, il mesure en μ la largeur moyenne λ de raies parallèles et équidistantes, produites sur la section polie sous une charge constante de 20 grammes; la dureté est alors exprimée par le rapport $\frac{1}{\lambda}$. Etudiant de cette manière les alliages de cuivre et d'étain, il a pu constater et mesurer la dureté des éléments structuraux des bronzes répondant aux compositions atomiques $CuSn^2$ et $CuSn^3$.

D'autre part, dressant la courbe de dureté moyenne de tous ces bronzes, il a mis nettement en évidence l'existence d'un maximum [6] de dureté correspondant à la composition atomique $SnCu^3$. C'est également celle d'un composé défini reconnu par M. CHARPY [7] dans certains bronzes industriels, et isolé par M. LE CHATELIER, qui affecte dans la masse douce de l'alliage la forme de cristallites à six branches, reconnaissables, grâce à leur dureté, par simple polissage en bas-relief.

La méthode sclérométrique, dont nous avons montré l'esprit et le but, mérite quelques critiques dont il faut s'inspirer dans l'interprétation des faits observés. Sans parler des différences importantes apportées dans son application par la forme des styles et leur mode d'action, il faut remarquer que dans le fait de la rayure, intervient aussi la dimension absolue des constituants structuraux. Ainsi, comme le serait une lame de verre suffisamment mince, que l'ongle parvient à couper, sinon à rayer, un constituant dur en inclusions minces, peut être brisé sous le passage d'une aiguille moins dure que lui. La continuité d'une rayure n'implique donc pas nécessairement celle des régions traversées. Il faut, d'autre part, tenir compte des variations, enregistrées par les minéralogistes, de la dureté, non seulement suivant l'orientation cristallographique des sections éprouvées, dans un même cristal, ou encore la direction de la rayure autour d'un même point sur une même face, mais encore quelquefois suivant le sens même de la rayure le long d'une même direction.

Méthode par déformation mécanique. — Une éprouvette métallique, soumise à un effort suffisant pour dépasser sa limite élastique, prend, sur une section primitivement polie, un aspect chagriné dont l'examen microscopique est souvent d'un précieux enseignement. L'action mécanique peut être appliquée par compression statique ou percussion sur une des sections ajustées adjacentes à la section polie.

Cette méthode a été particulièrement développée par EWING et ROSENHAIN [8] dans leur étude du mécanisme de la déformation des alliages et métaux. La déformation peut faire apparaître la structure immédiate; les inclusions d'étain viennent, par exemple, en relief sur la pâte de plomb, quand on déforme l'alliage eutectique de plomb et d'étain. D'autre part les cristaux intégrants d'un métal homogène ne conservent pas après déformation leurs situations primitives d'équilibre; les joints d'un métal homogène sont mis en évidence par suite de rejets et de glissements mutuels, à la façon des grains de zinc de la figure 5 apparus spontanément ici, par le retrait du métal brusquement refroidi. L'interprétation de ce réseau jointif est d'ailleurs souvent facilitée par l'apparition dans chaque grain de figures de déformation d'une orientation propre, et variable avec la nature du métal. D'après EWING et ROSENHAIN ces figures se rattachent à deux modes de déformation déjà décrits par les minéralogistes:

1° Production de *macles* semblables à celles qu'ont produites REUSCH et BAUMHAUER sur la calcite. L'intérieur des grains métalliques se partage alors en lamelles parallèles

1. *J. of the Iron and Steel Institute*, 1re partie, 1886, 163; *Proc. of the Birmingham Philosophical Society*, 1887, 5, 2e partie; OSMOND (rapport cité).
2. *American Institute of mining Engineers*, 17, 18 et 20, et OSMOND (rapport cité).
3. Recherches expérimentales sur la dureté des corps. GAUTHIER-VILLARS, 1865 (d'après rapport cité).
4. Les essais classiques de CALVERT et JOHNSON n'ont pas été effectués au scléromètre, mais par pénétration statique.
5. *Loco citato*.
6. Ce maximum coïncide également avec le maximum de densité (RICHE), de conductibilité électrique (LODGE), de conductibilité calorique (CALVERT et JOHNSON), de force électromotrice de dissolution (LAURIE) et l'induction (ROBERTS-AUSTEN).
7. *Bl. Soc. encouragement*, Mars 1897. — Contribution, 142, fig. 26.
8. *Philosophical Transactions*, 193, 353.

Digitized by Google

striées obliquement, disposées de deux en deux de manière semblable, dont l'ensemble figure assez bien le parquetage dit « à point de Hongrie ».

2° Glissements finis le long de plans de clivage, analogues aux *stries de translation* décrites par MÜGGE dans le cuivre. L'intérieur des grains métalliques est alors strié suivant un, deux, quelquefois trois systèmes de lignes parallèles.

C'est à ce dernier mode que se rattache l'aspect du photogramme 7, représentant sous 250 diamètres, le résultat du choc d'un marteau sur la tranche d'une rondelle polie d'un acier manganèse[1] à 12,25 % Mn. Sur les bords du champ, rempli presque entièrement par un grain unique, se reconnaissent les amorces d'autres grains dont les stries ont des orientations différentes de celles du grain principal.

Les deux observateurs anglais semblent avoir trop généralisé une idée d'ailleurs juste en elle-même[2]. La déformation fait apparaître sur le fer des lignes courtes et fourchues qu'il paraît difficile de rattacher à la structure cristalline; leur théorie ne tient pas compte des lignes pouvant apparaître sur les corps amorphes déformables. Ils laissent enfin complètement de côté dans leur étude les lignes de déformation générale des solides, de la nature de celles qu'ont étudiées les géologues dans leurs synthèses expérimentales, et de celles que LÜDERS[3] a été le premier à observer sur les métaux. Ces deux catégories de lignes, générales et particulières, peuvent présenter entre elles certaines relations que MM. FRÉMONT ET OSMOND ont signalées dans la compression d'éprouvettes d'acier doux par un couteau[4].

MÉTHODES CHIMIQUES.

Dans les méthodes précédemment décrites, la méthode mixte du polissage-attaque étant exceptée, les différences de propriétés chimiques ne sont pas intervenues dans la mise en évidence de la structure immédiate. Ces méthodes ne sont pas toujours applicables, et leurs résultats sont rarement complets. Les méthodes chimiques, très variées dans leurs ressources, sont au contraire d'un emploi beaucoup plus général. Nous pouvons en principe les classer en deux catégories; rangeant dans la première celles qui font appel à des réactions développant sur les constituants des colorations différentes; nous rangerons dans la seconde celles qui sont fondées sur la corrosion de la section polie.

Coloration artificielle des constituants. — La première idée qui vient à l'esprit est de traiter l'alliage poli par un réactif capable de donner avec l'un des éléments un précipité coloré. La teinture d'iode permet ainsi de caractériser le plomb dans ses mélanges par formation d'une pellicule jaune d'iodure de plomb. Mais la méthode offre de nombreux inconvénients. D'abord, l'opacité des patines obtenues; leur faible adhérence ensuite, qui ne leur permet pas toujours de résister au lavage et l'essorage de la section; puis enfin, défaut plus grave, l'imparfaite localisation du précipité sur les plages qui lui ont donné naissance. Si l'on traite la section polie d'un alliage de fer par une solution chlorhydrique diluée de ferricyanure de potassium, le précipité bleu ne se dépose pas seulement sur le fer, mais s'étale également sur les constituants voisins[5]. M. LE CHATELIER a remédié en partie à ces inconvénients en incorporant les réactifs dans une pellicule mince de gélatine recouvrant la section polie. C'est à son exemple que M. ROBERTS-AUSTEN a pu reconnaître la nature sulfurée d'inclusions de scorie dans un métal, en superposant à la section polie une pellicule de gélatine imprégnée d'une solution acidulée de sulfate de cadmium. Quoi qu'il en soit, la méthode ne satisfait qu'incomplètement au but poursuivi par le métallographe, et n'est qu'une application détournée des procédés de l'analyse microchimique.

Beaucoup plus efficace est au contraire la méthode fondée sur l'oxydation superficielle des métaux oxydables par leur recuit à l'air, développant sur la section polie les colorations des lames minces. Les patines extrêmement minces d'oxyde varient de couleur avec leur épaisseur et résistent à l'essuyage le plus énergique. Ce procédé usité d'abord dans l'étude des fers météoriques, a été appliqué par MARTENS au spiegeleisen. Les deux constituants principaux, carbure défini $(Fe,Mn)^3C$, et solution solide carburée, sont inégalement oxydables; bien qu'après recuit, la section paraisse posséder à l'œil une teinte uniforme, on reconnaît au microscope que ces deux constituants n'ont pas la même

1. OSMOND, *A. des Mines*, Janvier 1900.
2. OSMOND et CARTAUD, Métallographie et Mécanique, *Baumaterialienkunde*, Septembre 1900, fig. 38.
3. Voyez FRÉMONT, Les lignes de LÜDERS, *Bl. Soc. encouragement*, Septembre 1896; HARTMAN, Congrès des méthodes d'essai, Paris 1900, distribution des déformations dans les métaux soumis à des efforts, Berger-Levrault 1896; Métallographie et Mécanique, fig. 22, 23, 24, 25, 27.
4. *Bl. Soc. encouragement*, Avril 1901, Métallographie et Mécanique, fig. 39.
5. LE CHATELIER, *Cours du Collège de France*, année scolaire 1900-1901.

Digitized by Google

couleur ; le carbure, moins oxydable, présente par exemple une coloration jaune, alors que la solution est déjà parvenue au bleu.

M. Guillemin a appliqué cette méthode à l'étude des bronzes[1]. La figure 9 est une de ses photographies prise sur un bronze à 19 % d'étain coulé en sable (100 diamètres). Le revenu à l'air a été poussé jusqu'à l'orangé brun. Les cristallites venus en blanc sur la photographie avaient acquis une coloration jaune clair et le remplissage foncé, une coloration pourpre.

C'est encore par cette méthode que M. Osmond a fait son étude des alliages cuivre-argent[2] ; mais la différence d'oxydabilité des deux métaux est ici telle que le cuivre seul se colore. Le photogramme 12 est un point d'un alliage contenant 85 Ag et 15 Cu revenu au pourpre. Les inclusions jaune brun du cuivre sont venues en noir ; elles font partie de l'alliage eutectique (composition atomique Ag^3Cu^2, alliage de Levol) qui sert ici de ciment aux grains d'argent dont le polissage a déjà en partie résolu la pâte (600 diamètres).

L'oxygène de l'air n'est pas le seul réactif que l'on puisse utiliser pour développer sur la section des patines minces colorées. Le noircissement de certains métaux ou constituants sous l'influence des vapeurs d'hydrogène sulfure a déjà rendu des services. Dans un alliage d'antimoine avec 0,5 % de cuivre, M. Stead[3] a reconnu que les grains d'étain étaient cimentés d'une enveloppe plus ou moins continue de $SbCu^2$ qui se colore fortement par l'exposition aux vapeurs d'un flacon de sulfhydrate. De même M. Charpy[4], dans son étude des alliages antimoine-argent, a coloré l'argent en noir par l'hydrogène sulfuré, et dans d'autres cas, l'antimoine en bleu, par immersion dans l'ammoniaque concentrée.

Les couleurs développées par revenu à l'air, étant celles des lames minces, présentent la gamme ininterrompue des couleurs du spectre ; on observe souvent dans l'action de certains réactifs des colorations d'une nature différente sur lesquelles M. Osmond[5] s'exprime de la façon suivante :

« Quand les constituants sont trop petits pour être discernés au microscope, les « dénivellations produites par une attaque inégale donnent lieu à la décomposition de la « lumière réfléchie. A mesure que l'attaque devient plus profonde, on voit succes- « sivement apparaître en lumière verticale les colorations *jaune*, *brun*, *bleu*, *noir*. »

Tel est l'ordre de succession des colorations que prend par exemple la troostite des aciers par polissage-attaque au nitrate d'ammoniaque. La présence ou l'absence de colorations semblables est utilisée comme caractère spécifique dans la distinction des constituants des aciers. Le photogramme 14, dont nous avons déjà donné la légende, est un bon exemple de ce fait. Les plages de fer pur sont restées blanches, les plages voisines présentent, au contraire, sur la préparation, des teintes dégradées variant du jaune au brun, attestant elles-mêmes une succession ininterrompue d'équilibres métastables entre la martensite et la perlite.

Corrosion des sections polies. — Cette méthode est l'application systématique de la méthode inaugurée par Widmanstätten sur les fers météoriques et développée sur les minéraux par Leydolt, Hirschwald, Exner, Baumhauer, Tschermak, etc...

La corrosion par un réactif convenable d'une face d'un cristal, y fait naître des cavités de formes géométriques dont la symétrie est conforme à celle du cristal et dont l'aspect varie suivant la nature de la face corrodée. L'attaque par l'acide fluorhydrique d'un cristal de quartz par exemple fait naître des figures de corrosion différentes sur les faces p et $e^{1/2}$. De même la corrosion d'une section polie d'un agrégat cristallin, permet par l'aspect différent des figures, de distinguer au microscope les plages correspondant individuellement à chacun des grains ; le fait est très net sur le marbre par exemple. Prenons maintenant un métal grenu, soit, entre autres, du fer doux à gros grains ; l'attaque d'une section polie par le réactif de Heyn[6] donne un aspect tout à fait semblable à celui de la figure 11. Les figures de corrosion cubiques du fer, observées successivement par Andrews, Martens et Stead, apparaissent sur les différents grains dans toutes les situations que comporte l'orientation particulière de chacun d'eux.

Mais les figures de corrosion varient aussi avec la nature des réactifs. Ces figures sont, par exemple, différentes sur une même face de clivage p de calcite, suivant que l'attaque est

1. Voyez Osmond, La métallographie considérée comme méthode d'essai, *Baumaterialienkunde*, Stuttgart 1897.
2. *Idem.*
3. *J. of the Soc. of Chemical Industry*, 31 Décembre 1898.
4. Contribution, 146.
5. *Baumaterialienkunde.*, loc. cit.
6. Une partie de chlorure de cuivre ammoniacal dans 12 à 30 p. d'eau, *Mittheilungen aus den k. k. techn. Versuchsanstalten*, 1898, 310.

Digitized by Google

produite par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique. Ces différences se retrouvent aussi dans la corrosion des alliages et des métaux. Chaque réactif possède, jusqu'à un certain point, un mode spécial d'action et creuse sélectivement certains réseaux plutôt que d'autres, en agissant sur un même constituant. Un gros grain de fer ne présente pas le même aspect après l'attaque au chlorure de cuivre ou l'attaque par l'acide nitrique étendu. Le premier de ces réactifs fait apparaître les figures de corrosion cubiques dont nous avons parlé, alors que le second corrode la pâte d'une façon plus uniforme, mais la creuse énergiquement dans le voisinage de certaines lignes, d'une orientation définie dans chaque grain, connues des minéralogistes sous le nom de *lignes de Neumann*. Ces lignes ne sont guère visibles qu'au microscope après l'attaque du premier réactif, mais sont visibles à l'œil nu, à la façon de profonds coups de lime après l'attaque du second [1].

Jusqu'à présent nous n'avons envisagé la méthode par corrosion qu'à la manière des minéralogistes qui, disposant pour la différenciation des constituants des agrégats de méthodes optiques élégantes et simples, n'y font guère appel que pour s'édifier sur la symétrie véritable de certains cristaux, leur structure propre, et se prononcer, à l'exemple de Baumhauer pour la boracite, sur leur homogénéité cristallographique, apparente ou réelle. Ce point de vue n'est pas sans intérêt pour les métallographes, pour ceux surtout, qui cherchent à rattacher à leurs propriétés mécaniques les divers modes de structure que peuvent, suivant les circonstances de leur traitement, présenter nos métaux industriels. Mais il vient au second plan ; ces préoccupations ne devant en bonne logique se faire jour que lorsque la structure immédiate est clairement mise en évidence. Aux attaques relativement énergiques usitées pour faire apparaître les figures de corrosion des cristaux intégrants, il faudra donc préférer d'abord les attaques faibles qui conservent aux sections leur pouvoir réfléchissant et leur planité, et mettent nettement en évidence les joints immédiats.

Ces joints, comme nous le savons, sont de plusieurs natures. S'il s'agit de la différenciation des éléments de compositions chimiques dissemblables, on pourra choisir un réactif capable de ronger certains constituants sans toucher aux autres, ou agissant inégalement vite sur ces constituants. Les cristaux cubiques de $SbSn^2$ des alliages antimoine-étain à 10 % Sn restent intacts par l'action de courte durée de l'acide chlorhydrique dilué, alors que se creuse le magma qui les entoure.

S'il s'agit de la mise en évidence des joints de cristaux de même espèce, la différenciation pourra se produire suivant plusieurs modes plus ou moins distincts. Si on attaque par l'acide nitrique dilué une section d'acier doux, les zones de fer pur se décomposent en plages inégalement colorées ; certains grains restent blancs, d'autres prennent les teintes souvent les plus variées, et ces teintes plates suffiraient à la distinction mutuelle des cristaux, si les joints ne s'étaient pas creusés eux-mêmes. Dans d'autres cas, les joints se creusent plus rapidement que la pâte des cristaux mitoyens ; c'est ce qui s'observe dans l'action de l'eau régale sur l'or pur ; de part et d'autre des joints se développent des figures de corrosion plus profondément dessinées que dans l'intérieur des grains, et les joints, notablement élargis, ont l'aspect spécial désigné par MM. Roberts-Austen et Osmond [3] sous le nom de « joints cristallins ». Dans le cas le plus général enfin, les joints se dessineront sous l'aspect de lignes noires, plus ou moins larges par suite d'effets d'ombre, auxquels peut s'ajouter un remplissage réel des sillons par un précipité opaque que l'essuyage ne peut enlever.

Si nous passons maintenant à l'étude même des réactifs, nous ne pouvons ici rester que dans le domaine des généralités, renvoyant aux nombreuses monographies originales. Ces réactifs peuvent être gazeux, mais, beaucoup plus généralement, liquides.

On obtient de bons résultats dans l'étude de certains alliages d'antimoine et d'argent en exposant les sections polies aux vapeurs d'un flacon de brome, et dans celle des alliages de cuivre et de cadmium aux vapeurs d'acide nitrique fumant [4]. Quant aux réactifs liquides, le plus souvent employés en solution aqueuse, ils peuvent dans certains cas donner lieu à des phénomènes de passivité qui en rendent alors l'emploi délicat. L'attaque peut être plus facile à régler en prenant l'alcool comme solvant. Le réactif de Martens, solution à 10 % d'acide chlorhydrique gazeux dans l'alcool, est assez fidèle dans l'étude des aciers ; il en est de même de la teinture d'iode officinale qu'emploie M. Osmond dans sa marche systématique d'analyse micrographique.

Un bon réactif micrographique doit agir, autant que possible, avec une vitesse bien uniforme ; l'expérimentateur peut alors arrêter l'attaque à son gré quand il la juge suffi-

1. Métallographie et Mécanique, *loc. cit.*, fig. 41, 42, 43, 44.
2. Charpy, *loc. cit.*
3. *Loc. cit.*
4. Le Chatelier, *Cours du Collège de France*, 1900-1901.

Digitized by Google

LA MÉTALLOGRAPHIE MICROSCOPIQUE

PAR M. G. CARTAUD

Ingénieur-Chimiste.

LÉGENDE DES FIGURES[1]

Numéros	Grossissement[2]	Désignation du métal ou de l'alliage	Mode préparatoire de la section
1	100 diamètres.	Alliage d'or et d'aluminium (Au 54, Al 46).	Polissage simple.
2	100 —	Fonte d'hématite en gueuses.	Polissage simple.
3	800 —	Culot provenant de la dissolution dans l'argent d'un excès de silicium avec du fer.	Polissage simple.
4	150 —	Tube de nickel donnant des criques à l'étirage.	Polissage simple.
5	200 —	Goutte de zinc fondu écrasée dans sa chute sur plaque de verre.	Structure spontanée.
6	25 —	Alliage de fer et de nickel à 58,3 % de Ni forgé, puis recuit à 1.300°.	Attaque de 15 secondes à l'anode d'une solution chlorhydrique au 1/10e. — Courant d'une pile GRENET.
7	250 —	Rondelle d'acier manganèse à 12,25 Mn et 1,05 % C.	Coup de marteau sur la tranche.
8	1.000 —	Acier à 0,45 % de carbone, chauffé à 825°, puis trempé à 720° dans mélange réfrigérant à — 20°.	Polissage-attaque.
9	100 —	Bronze d'étain (GUILLEMIN) à 19 % Sn coulé en sable.	Revenu à l'orangé brun.
10	250 —	Coulée de soudure des plombiers sur verre.	Structure spontanée.
11	400 —	Fer réduit dans un tube de porcelaine du $FeCl^2$ par l'hydrogène.	Structure spontanée.
12	600 —	Alliage d'argent et cuivre (85 Ag à 15 Cu).	Revenu au pourpre.
13	1.000 —	Acier de cémentation à 1,50 % de carbone.	Polissage en bas-relief.
14	1.000 —	Acier à 0,45 % de C chauffé à 825° et trempé à 720° dans le plomb fondant.	Polissage-attaque.
15	250 —	Acier à 1,60 % de C trempé à 1.100° dans eau glacée.	Séjour de 5 minutes dans l'air liquide.
16	250 —	Plaquette d'acier cémenté liquide par le procédé DEMENGE.	Chauffé dans l'hydrogène jusqu'à 1.000°. Attaque de 5 minutes par HCl gazeux. Refroidissement dans l'hydrogène.

1. Les photographies ont été prises en éclairage vertical. La photographie 6 a seule été prise en éclairage oblique.
2. La reproduction a réduit les dimensions des photographies originales dans les rapports linéaires 0,85 pour les 12 premières et 0,80 pour les 4 dernières.

Digitized by Google

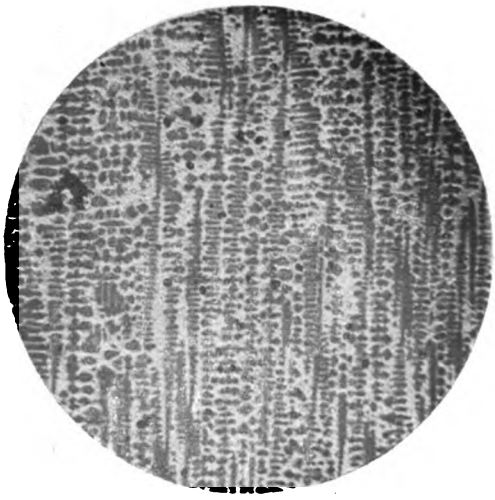


Fig. 1.

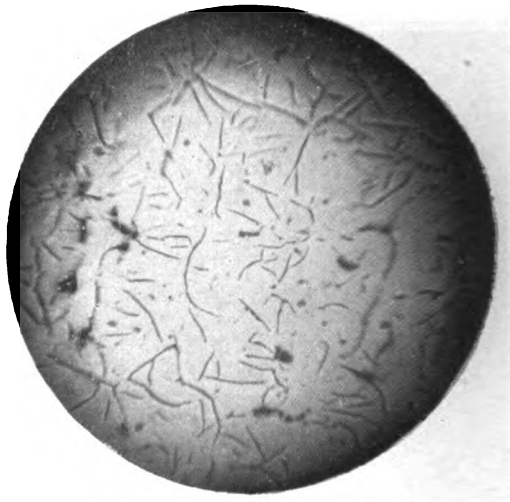


Fig. 2.

Fig. 3.

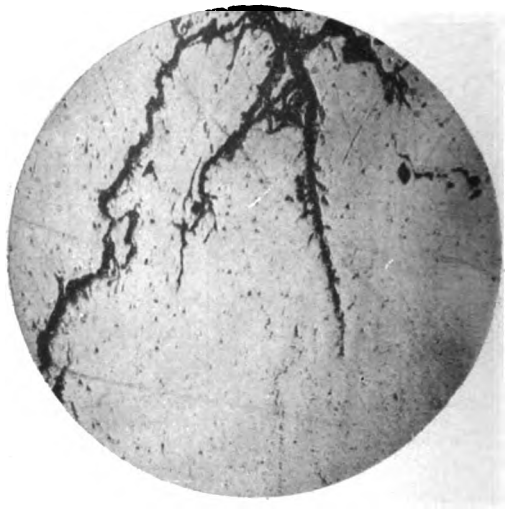


Fig. 4.

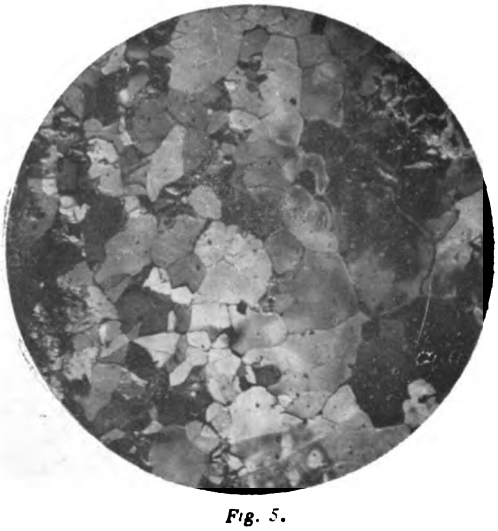


Fig. 5.

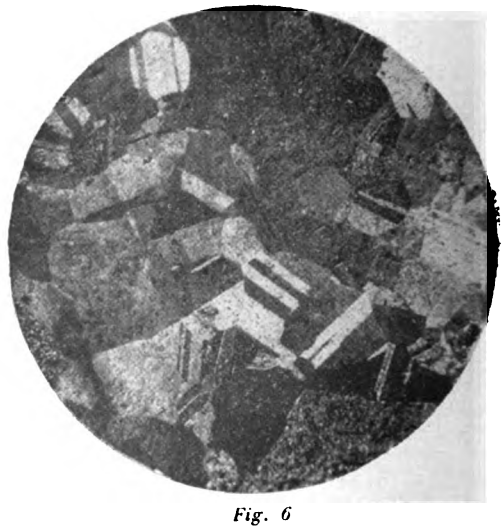


Fig. 6

Digitized by Google

Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 9.

Fig. 10.

Fig. 11.

Fig. 12.

Digitized by Google

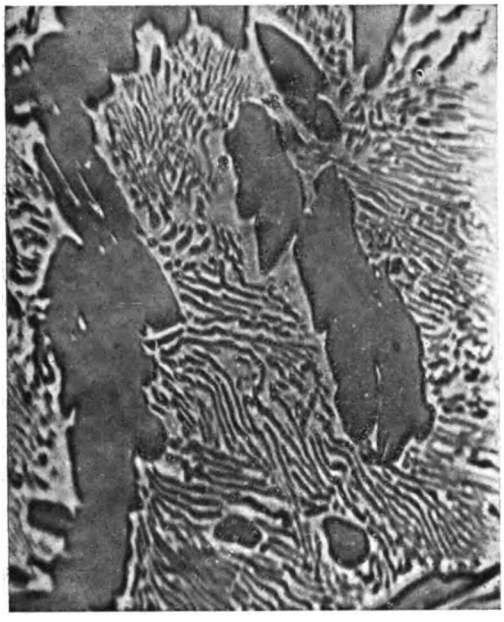


Fig. 13.

Fig. 14.

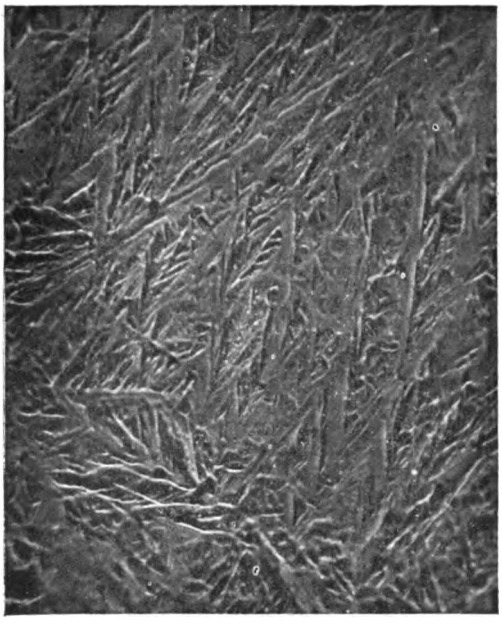


Fig. 15.

Fig. 16.

Digitized by Google

sante. Aussi M. Le Chatelier[1] a-t-il attiré l'attention sur l'avantage qui peut résulter des attaques électrolytiques, dans lesquelles on dispose de moyens de réglage définis. Il a préconisé l'emploi de solutions conductrices sans action sur l'alliage, et n'agissant que pendant la durée du passage du courant. En faisant usage de faibles densités de courant, pouvant varier de 1/100 à 1/1000 d'ampère par centimètre carré de surface de l'alliage, disposé comme anode, on n'attaque que les éléments les plus altérables. Les joints délimitant entre eux les individus de même nature, n'apparaissent au contraire que pour des densités voisines de 1 ampère par cm². L'hyposulfite de soude est l'électrolyte qui lui a, de cette manière, donné les meilleurs résultats dans la mise en évidence de ces deux espèces de joints dans les bronzes d'étain.

Attaques au rouge. — Quand un métal ou un alliage est susceptible de subir des transformations allotropiques par recuit à température convenable, sa structure se trouve elle-même modifiée, et se conforme au nouvel état d'équilibre moléculaire. Une attaque effectuée à cette température suivie d'une trempe brusque permet d'enregistrer, sur une section polie du métal, des traces durables d'une structure qui ne persiste généralement pas après retour à la température ordinaire.

Cette méthode a été appliquée par M. Saniter[2] à l'acier, et reprise et discutée par M. Osmond[3]. Une éprouvette polie d'acier dur, immergée dans un bain à 900° de chlorure de calcium fondu, se corrode rapidement, et des flocons d'oxyde de fer viennent surnager à la surface du bain. Les figures de corrosion obtenues sont celles des aciers trempés ou des aciers à forte teneur en nickel et manganèse, dans lesquels le fer est maintenu par un faux équilibre, en partie ou en totalité, sous la forme allotropique γ, stable au-dessus du point A^3. On peut reprocher à cette attaque de ne pouvoir enregistrer, en même temps, les structures de transition prises par l'éprouvette, dans son échauffement jusqu'à la température choisie. Cette critique disparaît si la section polie est disposée dans un tube de porcelaine chauffé et maintenu à cette température, et l'attaque produite par l'envoi opportun, dans le courant d'hydrogène qui traverse le tube, de quelques bulles d'acide chlorhydrique[4]. L'attaque est ainsi produite à une température bien connue, indiquée par un couple Le Chatelier. La figure 16 (250 diam.) est un point pris sur une éprouvette d'acier poli ayant subi ce traitement. L'aspect photographié répond à la structure du fer pur à l'état γ. Les joints des grains, fortement marqués, entourent des plages qui se partagent en régions claires et sombres. Les macles du fer γ, qui n'ont eu ici qu'une existence éphémère, mais qui font au contraire partie de la structure actuelle, à température ordinaire, du ferronickel de la figure 6, ont été nettement enregistrées.

Les choses ne se sont pas effectuées aussi simplement dans l'expérience précédente que nous l'avons décrit. Une section polie d'acier, recuite dans une atmosphère inerte au delà de ses températures critiques de transformation, ne reste pas plane, mais enregistre tous les changements brusques de structure concomitants aux transformations allotropiques survenues dans le cours du chauffage et du refroidissement subséquent ; la section primitivement unie est couverte d'un lacis de réseaux grenus plus ou moins indépendants inégalement accentués. Le réseau photographié dans la figure 16 est le plus marqué et bien seul de son espèce dans le champ considéré ; mais dans les régions voisines se retrouvent les réseaux développés par simple recuit.

Effet des basses températures.

Cette précieuse faculté qu'ont les sections polies d'enregistrer les modifications discontinues de structure apportées par un traitement thermique approprié est encore illustrée de manière très élégante dans l'expérience suivante de M. Osmond[5]. L'austenite constituant immédiat des aciers à plus de 1,10 % de carbone au-dessus de 1000°, trempés dans un mélange réfrigérant de glace et de sel, est une solution solide dans laquelle le fer est maintenu sous l'état métastable γ. Mais ce faux équilibre peut être facilement détruit si l'on plonge une éprouvette d'un tel acier dans l'air liquide ; la vitesse de transformation reprend alors une valeur considérable, et le fer dans sa transformation en variétés β et α subit une augmentation notable de volume. La figure 15 (250 diamètres), représente l'aspect d'une section polie après une immersion de 5 minutes dans l'air liquide d'un acier à austenite. On y distingue des régions restées planes ayant la forme de bandes étroites en

1. *Bl. Soc. encouragement*, 1896. — Contribution, 65.
2. *J. of the Iron and Steel Institute*, 1897, 2, 115 et 1898, 1, 206.
3. *A. des Mines*, Janvier 1900.
4. Osmond et Cartaud, *A. des Mines*, *loc. cit.*, pl. V et VI.
5. *The Metallographist*, Octobre 1899; *C. r.*, 5 Juin 1899.

Digitized by Google

zigzags; ce sont les régions de hardenite non transformées. Les régions fortement plissées sont celles qu'occupait l'austenite avant son foisonnement.

Conclusions. — L'abondance des méthodes est souvent considérée, dans les études scientifiques, comme un indice de leur insuffisance individuelle. Ce jugement peut sans doute s'appliquer aux méthodes, assez variées comme on l'a vu, dont dispose la métallographie microscopique. Mais il paraît actuellement plus opportun de se louer que de se plaindre de cette diversité. Toute méthode, même défectueuse, doit être accueillie si elle permet d'étendre le cercle de nos connaissances; et toutes ces dernières entre autres, qui concourent au même but, sont les unes pour les autres des contrôles bien utiles, d'autant plus nécessaires, que l'on s'engage plus avant dans les régions moins explorées de l'inconnu microscopique.

Nous n'entreprendrons pas ici de faire ressortir l'utilité ni le rôle scientifique et pratique de telles études[1]. Disons toutefois que l'examen métallographique ne dispense en aucune façon de l'analyse chimique; il la complète au contraire, et lui donne une signification plus étendue. Contentons-nous, pour terminer, de prévenir les adeptes futurs de ce mode de recherches, de la difficulté du sujet, et de les mettre en garde contre des inductions trop hâtives. On ne devient métallographe qu'après un sérieux apprentissage et une éducation spéciale aussi bien cérébrale que physique. Une bonne préparation serait assurément de s'attacher à vérifier les résultats considérés comme acquis, et acceptés par tous les observateurs.

Paris, Octobre 1902.

ERRATA

PREMIÈRE PARTIE

Pages	Au lieu de :	lire
190 31e ligne	von Ralph	Vom Rath.
38e ligne et 42e ligne	Widmanstatten	Widmanstätten.
191 2e ligne	idem	idem.
192 20e ligne	Guillemain	Guillemin.
193 20e ligne	Robert Austen	Roberts-Austen.

DEUXIÈME PARTIE

226 14e ligne	à nerf	à nerfs.
29e ligne	ramifères	ramifiées.
230 12e ligne	Guilleminet	Guillemin

SUR LE DOSAGE DE L'AMMONIAQUE[2]

DANS

LES PRODUITS VÉGÉTAUX ET EN PARTICULIER DANS LA BETTERAVE ET LES PRODUITS DE LA SUCRERIE ET DE LA DISTILLERIE

Par E. SELLIER
Chimiste en chef au Laboratoire Vivien.

Essai 38. — 25gr. de pulpe fraîche + 100cc. d'eau + 1cc. d'acide acétique cristallisable; on chauffe jusqu'à l'ébullition, laisse refroidir, ajoute de l'hydrate de cuivre en bouillie. laisse en contact 3h., jauge à 251cc., filtre. Du filtrat on prélève 200cc. représentant 20gr. de la pulpe auxquels on ajoute 75cc. d'acide sulfurique dilué (2 : 1) et 50cc. de réactif phosphotungstique. Après un repos de 48h., on filtre, lave avec l'acide sulfurique dilué (1 : 2) et traite le précipité par la magnésie pour titrer l'ammoniaque. La proportion d'acide dans le mélange en précipitation était de 70gr. dans 325cc. soit environ le 1/5.

Azote ammoniacal °/₀..... 0,0389 (moyenne de 2 dosages concordants).

Le dosage par déplacement direct par la magnésie (essai 6) avait donné 0,0201 °/₀.

Essai 39. — Dans une opération analogue à l'essai 38 j'ai introduit 0gr.,04 de

1. Ce sujet a été développé à une autre place : *R. Phys. Chim.*, 1901, 7 et 10.
2. Pour les premières parties de cet article, voyez *R. G. C.*, 1902, 5, 326, 347.

Digitized by Google

chlorure d'ammonium représentant 0gr.,0103 d'azote. J'ai retrouvé 41 °/₀ de l'azote ammoniacal ajouté.

Essai 40. — 25cc. de jus provenant de la pulpe employée pour les essais précédents traités dans les mêmes conditions que pour l'essai 38 ont donné :

Azote ammoniacal °/₀ cc. 0,0518

Le dosage direct par déplacement donnait 0,0221 °/₀.

Ces résultats étaient surprenants puisque j'obtenais par séparation des résultats plus forts que par le déplacement direct que j'accusais déjà de donner des chiffres trop élevés; de plus je n'avais pas retrouvé intégralement l'ammoniaque ajoutée dans l'essai 39.

Je songeais immédiatement que l'acide sulfurique à la dose où je l'employais pouvait déjà agir à froid sur l'asparagine et la glutamine. Les essais suivants montreront que je ne m'étais pas trompé.

Jus de betteraves sucrières (29 Août 1901).

Essai 11. — Le déplacement direct par la magnésie donne :

Azote ammoniacal °/₀ cc. ..... 0,0172 (1 h. de distillation).

Essai 12. — 25cc. de jus + 75cc. d'eau + 5cc. d'acide chorhydrique portés 2h. au bain-marie bouillant puis distillés en présence de magnésie :

Azote ammoniacal °/₀ cc. 0,035

Essai 41. — 25cc. de jus + 75cc. d'eau + 50cc. d'acide sulfurique dilué (1 : 1), laissés en contact 48h.; on neutralise la plus grande partie de l'acide par une lessive de soude, tout en refroidissant, termine la saturation avec la magnésie et distille.

Azote ammoniacal °/₀ cc. 0,026

Essai 42. — 25cc. de jus + 75cc. d'eau + 1cc. d'acide acétique crist. chauffés jusqu'à l'ébullition; on laisse refroidir, ajoute de l'hydrate de cuivre en bouillie, laisse en contact 3h., jauge à 150cc., filtre; du filtrat clair on prélève 75cc. représentant 12cc.,5 du jus initial auxquels on ajoute 50cc. d'acide sulfurique (1 : 1) et 50cc. de réactif phosphotungstique. Après un repos de 48h., on filtre, lave avec l'acide sulfurique dilué (1 : 2) et traite le précipité par la magnésie.

Azote ammoniacal °/₀ cc. ..... 0,0248 (moyenne de 2 dosages concordants).

Essai 43. — Dans un essai analogue au précédent j'ai introduit 0gr.,05 de chlorure d'ammonium représentant 0,0134 d'azote; j'ai retrouvé 90 °/₀ de la quantité ajoutée.

On voit par les essais 11, 12, 41 et 42 que le contact à froid avec l'acide sulfurique suffisait dans ces conditions de concentration pour provoquer le dédoublement de la plus grande partie des amides.

Les essais ci-après renseignent sur la vitesse de la précipitation.

Essais 44, 45, 46, 47. — 50cc. de liquide représentant 12cc.,5 de jus débarrassés des matières albuminoïdes dans les mêmes conditions que dans l'essai 42, additionnés de 50cc. d'acide sulfurique (à 60 °/₀ en poids, soit 30 gr. dans 50cc.) et de 50cc. de solution phosphotungstique; après des temps de contact différents on sépare le précipité comme d'habitude et l'on traite par la magnésie.

	Temps de contact			
	18 heures.	24 heures.	36 heures.	48 heures.
Azote ammoniacal.....	0,0000	0,0016	0,0070	0,0132

Essais 48, 49, 50, 51. — J'opère dans les mêmes conditions que pour les essais 44 à 47 mais sur 12cc.,5 de jus brut dilués à 50cc.

	Temps de contact			
	18 heures.	24 heures.	36 heures.	48 heures.
Azote ammoniacal °/₀ cc.	0,0027	0,0031	0,0022	0,0133

Digitized by Google

Pour être certain que les résultats élevés trouvés par la séparation phosphotungstique dans les conditions d'acidité indiquées, étaient bien dus à l'attaque des amides j'ai fait quelques essais en opérant sur de l'asparagine; il eût été également intéressant de faire des expériences sur la glutamine mais, comme je l'ai dit déjà, ce produit est trop difficile à se procurer à l'état de pureté.

Essais 52 et 53. — $0^{gr.},25$ d'asparagine dissous dans $50^{cc.}$ d'eau + $50^{cc.}$ d'acide sulfurique (1 : 1) + $50^{cc.}$ de solution phosphotungstique laissés en contact $48^{h.}$; quoique je n'aie pas mis d'ammoniaque, il se forme un précipité qui est filtré, lavé, et décomposé par la magnésie comme dans les essais précédents.

	Asparagine L.	Asparagine P.
Azote ammoniacal formé °/₀ gr.	2,137	1,781
Soit °/₀ de l'azote total	11,4	9,6
ou °/₀ du dédoublement normal	22,8	12,2

Essai 54. — $0^{gr.},25$ d'asparagine dissous dans $100^{cc.}$ d'eau puis additionnés de $50^{cc.}$ d'acide sulfurique dilué (1 : 1). On laisse en contact à froid pendant $48^{h.}$ puis on sature la plus grande partie de l'acidité par NaOH, en refroidissant, termine la saturation par la magnésie, et distille 3/4 d'heure.

	Asparagine L.
Azote ammoniacal °/₀ gr.	3,123
Soit °/₀ de l'azote total	16,7
ou °/₀ du dédoublement normal	33,4

Je rappelle que les solutions aqueuses de ces deux asparagines ne donnent aucune coloration au réactif de Nessler, ce qui indique l'absence de composé ammoniacal. Malgré cela le dosage fait dans les conditions indiquées par les chimistes de Prague permet d'en trouver; il faut bien admettre que la précipitation provient de l'ammoniaque formée par l'attaque à froid de l'asparagine par l'acide sulfurique. Cette attaque est encore démontrée par l'essai 54 dans lequel on constate un dédoublement de 33,4 °/₀ tandis que la simple ébullition avec la magnésie pendant $1^{h.}$ n'a jamais donné beaucoup plus de 10 °/₀.

On pouvait objecter aux essais précédents que la quantité d'asparagine contenue dans la prise d'essai des dosages faits sur les jus, n'atteint pas $0^{gr.},250$, et que cette prise d'essai contient une proportion de sucre relativement considérable qui peut avoir une influence sur l'attaque.

Dans une nouvelle série d'essais j'ai pris beaucoup moins d'asparagine, peut-être même trop peu, et j'ai opéré en présence de sucre.

Essais 64 à 77. — *Série a.* — $50^{cc.}$ de liquide représentant la prise d'essai et contenant $0^{gr.},025$ d'aspagine L et $1^{gr.},5$ de sucre sont additionnés de $50^{cc.}$ de solution phosphotungstique et de $50^{cc.}$ d'acide sulfurique à 60 °/₀ (soit $30^{gr.}$ SO^4H^2). On laisse en contact plus ou moins longtemps et termine le dosage comme dans les essais précédents.

Série b. — Les $50^{cc.}$ représentant la prise d'essai contiennent les mêmes quantités d'asparagine et de sucre et en plus $0^{gr.},025$ de chlorure d'ammonium représentant 0,0068 d'azote ammoniacal; les autres conditions sont les mêmes que dans la série *a*.

	Temps de contact						
	6 heures.	8 heures.	12 heures.	18 heures.	24 heures.	36 heures.	48 heures.
Série *a*.							
Azote ammoniacal formé °/₀ de l'azote total	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	7,6	6,00
Soit °/₀ du dédoublement normal	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	15,2	12,00
Série *b*.							
Azote ammoniacal retrouvé °/₀ de la quantité ajoutée, sans déduction de la quantité trouvée dans l'essai correspondant de la série *a*	12,2	15,5	38,7	80,9	70,0	87,5	92,2

La méthode est donc inexacte par suite de l'attaque des amides et de la précipitation

Digitized by Google

incomplète de l'ammoniaque; les erreurs produites sont de sens inverse et il peut se faire que, dans certains cas, elles se balancent pour donner au résultat une exactitude apparente.

Etant données l'autorité des savants qui ont proposé ce procédé et la confiance que paraît lui accorder M. ANDRLICK, je ne pouvais abandonner ainsi la question; je fus encore incité à faire de nouveaux essais à la suite de la publication citée de BRESLER dans laquelle cet auteur rapporte des essais, de BOSSHARD qui paraissent très concluants; je cite textuellement le passage de la note de BRESLER :

Employé :	AzH^4Cl ajouté.	Az	Az obtenu.
100cc. d'extrait de jeunes grass..	0gr.,00	0gr.,00	0,00309
do	0 ,10	0 ,02617	0,02856
do	0 ,05	0 ,01308	0,01544
do	0 ,05	0 ,01308	0,01583

Azote ajouté sous forme de AzH^4Cl.	Retrouvé.	Soit en moins.	Rendement.
0,02617	0,02547	0,00070	97,3 %
0,01308	0,01235	0,00073	94,4
0,01308	0,01274	0,00034	97,3

« Les autres combinaisons azotées encore précipitables par l'acide phosphotungstique ne donnent pas d'ammoniaque à la distillation en présence de magnésie. Cependant il faut faire attention à une autre cause d'erreur; l'asparagine et la glutamine se décomposent déjà lentement à froid avec les acides minéraux et la précipitation par l'acide phosphotungstique doit se faire en solution fortement acide. Il est donc recommandé de ne laisser reposer que 1 ou 2h. le liquide acidifié et de filtrer ensuite car d'après BOSSHARD il n'est pas nécessaire de laisser reposer longtemps pour la séparation complète de l'ammoniaque. »

BRESLER n'indique pas exactement quelle est la dose d'acide à ajouter et sa recommandation relative au temps de contact peut déjà paraître erronée d'après les résultats que j'ai obtenus dans les essais 64 à 77 et aussi d'après le temps de contact adopté par les chimistes de Prague.

J'ai soumis la précipitation phosphotungstique à une étude systématique, dans laquelle j'ai examiné l'influence de la variation du temps de contact et de l'acidité.

J'ai admis en principe qu'on ne pouvait opérer sur une prise d'essai de jus inférieure à 40cc. et que cette quantité de liquide pouvait contenir 6gr. de sucre, environ 0gr.,028 d'azote à l'état d'amides acides et 0gr.,010 d'azote ammoniacal. Cette hypothèse est basée sur un certain nombre de dosages de l'azote des amides acides dans des jus de diffusion et le chiffre de 0,028 d'azote des amides correspond à la moyenne de mes résultats.

Pour cette quantité de liquide représentant la prise d'essai, j'employais 50cc. de solution phosphotungstique et une quantité d'acide sulfurique dilué à titre convenable, mesurée pour avoir dans le mélange 5, 10, 15 ou 20gr. d'acide pur à 66° B. par 100cc.. Le précipité recueilli sur un filtre était lavé avec de l'acide sulfurique dilué pour être à la même concentration d'acide que le liquide de précipitation.

1re Série, avec 5gr. d'acide sulfurique par 100cc..

Essais 82 bis *à 90.* — *a*) 40cc. de prise d'essai contenant 6gr. de sucre et 0gr.,040 de chlorure d'ammonium (10mgr. d'azote) + 50cc. de réactif + 10cc. d'acide sulfurique à 50gr. pour 100cc. (5gr. d'acide); volume total 100cc..

	Temps de contact		
	24 heures.	36 heures.	48 heures.
Azote ammoniacal.....	0,000	0,00042	0,00042

b) 40cc. de prise d'essai contenant 6gr. de sucre et 0gr.,150 d'asparagine P (0,028 d'azote) + 50cc. de réactif + 10cc. d'acide sulfurique à 50 gr. pour 100cc.; volume total 100cc..

	Temps de contact		
	24 heures.	36 heures.	48 heures.
Azote ammoniacal.....	0,000	0,000	0,000

c) 40cc. de prise d'essai contenant 6gr. de sucre, 0gr.,150 d'asparagine (0,028 d'azote) et 0gr.,040 AzH^4Cl (0,010 d'azote) + 50cc. de réactif + 10cc. d'acide sulfurique à 50gr. pour 100cc.; volume total 100cc..

	Temps de contact		
	24 heures.	36 heures.	48 heures.
Azote ammoniacal.....	0,000	0,00056	0,00056

Digitized by Google

2e Série, avec 10gr. d'acide sulfurique par 100cc.

Essais 91 à 102. — *a*) 40cc. de prise d'essai contenant 6gr. de sucre et 0gr.,040 AzH^4Cl (0,0107 d'azote) + 50cc. de réactif + 10cc. d'acide sulfurique à 100gr. pour 100cc. (10gr. d'acide); volume total 100cc.

	Temps de contact		
	24 heures.	36 heures.	48 heures.
Azote ammoniacal	0,0077	0,0061	0,0091
Soit % de la quantité ajoutée	71,0	57,0	85,0

b) 40 de prise d'essai contenant 6gr. de sucre et 0gr.,150 d'asparagine (0,028 d'azote) + 50cc. de réactif + 10cc. d'acide sulfurique 100gr. pour 100cc.; volume total 100cc.

	Temps de contact		
	24 heures.	36 heures.	48 heures.
Azote ammoniacal	0,000	0,000	0,000

c) 40cc. de prise d'essai contenant 6gr. de sucre, 0,040 AzH^4Cl (0,0107 d'azote) et 0,150 d'asparagine (0,028 d'azote) + 50cc. de réactif + 10cc. d'acide sulfurique à 100gr. pour 100cc.; volume total 100cc.

	Temps de contact		
	24 heures.	36 heures.	48 heures.
Azote ammoniacal	0,0074	0,0075	0,0096
Soit % de la quantité ajoutée	69,1	70,0	89,7

d) 0gr.,150 d'asparagine dissous dans 90cc. d'eau additionnés de 10cc. d'acide sulfurique à 100gr. pour 100cc.; après le temps de contact indiqué, la plus grande partie de l'acidité est neutralisée par la lessive de soude, en refroidissant; on ajoute un excès de magnésie et distille.

	Temps de contact		
	24 heures.	36 heures.	48 herues.
Azote ammoniacal	0,0014	0,00182	0,0025
Soit % de l'azote total	5,0	6,5	8,9
ou % du dédoublement normal	10,0	13,0	17,0

3e Série, avec 15gr. d'acide sulfurique pour 100cc.

Essais de 103 à 114. — *a*) 40cc. de prise d'essai contenant 6gr. de sucre et 0gr.,040 de chlorure d'ammonium (0,0109 d'azote) + 50cc. de réactif + 40cc. d'acide sulfurique dilué représentant 22gr.,5 SO^4H^2 + 20cc. d'eau bouillie; volume total 150cc.

	Temps de contact		
	24 heures.	36 heures.	48 heures.
Azote ammoniacal	0,0085	0,0099	0,0102
Soit % de la quantité ajoutée	77,9	90,8	93,5

b) 40cc. de prise d'essai contenant 6gr. de sucre et 0gr.,150 d'asparagine (0,028 d'azote) + 50cc. de réactif + 40cc. d'acide sulfurique dilué représentant 22gr.,5 SO^4H^2 + 20cc. d'eau bouillie; volume total 150cc.

	Temps de contact		
	24 heures.	36 heures.	48 heures.
Azote ammoniacal	0,00	0,00	0,00

c) 60cc. de prise d'essai contenant 6gr. de sucre, 0,040 AzH^4Cl (0,0109 d'azote) et 0,150 d'asparagine (0,028 d'azote) + 50cc. de réactif + 40cc. d'acide sulfurique dilué représentant 12gr.,5 SO^4H^2; volume 150cc.

	Temps de contact		
	24 heures.	36 heures.	48 heures.
Azote ammoniacal	0,0089	0,0110	0,0116
Soit % de la quantité ajoutée	81,6	100,9	106.4

d) 0gr.,150 d'asparagine dissous dans 110cc. d'eau, additionnés de 40cc. d'acide sulfurique dilué représentant 22gr.,5 SO^4H^2; après le temps de contact indiqué, la plus grande

Digitized by Google

partie de l'acidité est neutralisée par une lessive de soude, en refroidissant ; on ajoute un excès de magnésie et distille.

	Temps de contact		
	24 heures.	36 heures.	48 heures.
Azote ammoniacal	0,0023	0,0029	0,0036
Soit °/₀ de l'azote total	8,2	10,3	12,8
ou °/₀ du dédoublement normal	16,4	20,6	25,6

Série 3 bis *avec 15gr. d'acide sulfurique pour 100cc. et 25cc. de réactif au lieu de 50.*

Essais 115 à 123. — *a*) 40cc. de prise d'essai contenant 6gr. de sucre et 0gr.,040 AzH^4Cl (0,0109 d'azote) + 25cc. de réactif + 25cc. d'acide sulfurique dilué représentant 15gr. SO^4H^2 + 10cc. d'eau bouillie ; volume total 100cc.

	Temps de contact		
	24 heures.	36 heures.	48 heures.
Azote ammoniacal	0,00511	0,00819	0,0087
Soit °/₀ de la quantité ajoutée	46,8	75,1	79,9

b) 40cc. de prise d'essai contenant 6gr. de sucre et 0,150 d'asparagine (0,028 d'azote) 25cc. de réactif + 25cc. d'acide sulfurique dilué (15gr. SO^4H^2) + 10cc. d'eau bouillie ; volume total 100cc.

	Temps de contact		
	24 heures.	36 heures.	48 heures.
Azote ammoniacal	0,000	0,000	0,0005

c) 40cc. de prise d'essai contenant 6gr. de sucre, 0,150 d'asparagine (0,028 d'azote) et 0,040 AzH^4Cl (0,0109 Az) + 10cc. d'eau bouillie + 25cc. de réactif + 25cc. d'acide sulfurique dilué (15gr. SO^4H^2) ; volume total 100cc.

	Temps de contact		
	24 heures.	36 heures.	48 heures.
Azote ammoniacal	0,0063	0,0096	0,0101
Soit °/₀ de la quantité ajoutée	57,8	88,0	93,1

4e série avec 20gr. d'acide sulfurique pour 100cc.

Le volume total de la précipitation ayant été fait à 150cc., nous nous retrouvons dans les conditions indiquées par Andrlick : 30gr. d'acide pour 150cc. de mélange.

Essais 124 à 135. — *a*) Prise d'essai de 40cc. contenant 6gr. de sucre et 0,040 AzH^4Cl (0,0109Az) + 50cc. de réactif + 50cc. d'acide sulfurique à 60gr. pour 100cc. (30gr. SO^4H^2) + 10cc. d'eau bouillie ; volume total, 150cc.

	Temps de contact		
	24 heures.	36 heures.	48 heures.
Azote ammoniacal	0,0082	0,0101	0,0103
Soit °/₀ de la quantité ajoutée	75,2	92,7	94,4

b) Prise d'essai de 40cc. contenant 6gr. de sucre et 0,150 d'asparagine (0,028 d'azote) + 50cc. de réactif + 50cc. d'acide sulfurique à 60gr. pour 100cc. + 10cc. d'eau bouillie ; volume total, 150cc.

	Temps de contact		
	24 heures.	36 heures.	48 heures.
Azote ammoniacal	0,0005	0,0010	0,0020
Soit °/₀ de l'azote total	1,7	3,5	10,3
ou °/₀ du dédoublement normal	3,4	7,0	20,6

c) Prise d'essai de 40cc. contenant 0gr.,040 AzH^4Cl (0,0109 Az) et 0gr.,150 d'asparagine (0,028 d'azote) + 10cc. d'eau bouillie + 50cc. de réactif + 50cc. d'acide sulfurique à 60gr. pour 100cc. ; volume total, 150cc.

	Temps de contact		
	24 heures.	36 heures.	48 heures.
Azote ammoniacal	0,0091	0,0119	0,0126
Soit °/₀ de la quantité ajoutée	83,4	109,2	115,5

Digitized by Google

d) 0gr.,150 d'asparagine dissous dans 100cc. d'eau additionnés de 50cc. d'acide sulfurique à 60gr. pour 100cc.; après le temps de contact indiqué, la plus grande partie de l'acidité est neutralisée par une lessive de soude, en refroidissant; on ajoute un excès de magnésie et distille.

	Temps de contact		
	24 heures.	36 heures.	48 heures.
Azote ammoniacal	0,0026	0,0042	0,0043
Soit °/₀ de l'azote total	9,2	15,2	15,3
ou °/₀ du dédoublement normal	18,4	30,4	30,6

Dans tous ces dosages, la réaction a été favorisée en agitant de temps en temps les mélanges en précipitation.

La portion de précipité adhérente aux parois du vase était détachée par un jet d'eau chaude et à l'aide de papier à filtrer. Il est à peine besoin de dire que tous les réactifs ont été essayés à blanc.

De ces essais, je puis conclure que, dans les conditions des expériences :

1° La précipitation de l'ammoniaque est d'autant plus complète que l'on prolonge plus longtemps le contact et que la quantité d'acide est plus forte ;

2° Même avec une acidité de 20 °/₀ et un contact de 48h. on ne retrouve pas la totalité de l'ammoniaque mise en œuvre (94,4 °/₀ au maximum) ;

3° Le réactif phototungstique n'est pas un réactif très sensible de l'ammoniaque puisqu'il faut que le dédoublement de l'asparagine ait atteint un certain degré avant qu'il y ait précipitation, mais quand l'acidité dépasse 15 °/₀, la précipitation s'effectue, quoique toujours incomplètement ;

4° Un excès de réactif est nécessaire pour avoir une précipitation plus forte (séries 3 et 3 *bis*) et la présence d'acide sulfurique est nécessaire pour que la réaction s'effectue, car dès la première série, la quantité d'acide ajoutée était suffisante pour saturer l'oxyde de sodium, du phosphate et du tungstate contenus dans le réactif ;

5° L'attaque de l'asparagine à froid par l'acide sulfurique est d'autant plus accentuée que le contact est plus prolongé et la dose d'acide plus élevée.

Il eût été intéressant de faire des essais analogues avec la glutamine, mais je crois que ceux qui précèdent suffisent à *condamner la précipitation phosphotungstique pour le dosage de l'ammoniaque en présence d'amides acides, facilement décomposables ;* dans les autres cas, on n'obtiendra que des résultats inférieurs à la vérité puisque la séparation n'est pas complète.

On pouvait espérer que la précipitation par le chlorure de platine à l'état de chloroplatinate d'ammonium fournirait de meilleurs résultats ; il n'en est malheureusement pas ainsi comme on va le voir.

Le chlorure de platine précipite dans les jus, en liqueur alcoolique, non seulement l'ammoniaque, mais aussi des bases organiques azotées telles que la bétaïne et la choline et on ne peut donc songer à déduire la quantité d'ammoniaque d'après le poids du platine entré en combinaison insoluble dans l'alcool pur ou l'alcool éthéré.

D'autre part, on ne peut songer non plus à décomposer le chloroplatinate précipité et à doser l'ammoniaque dans la dissolution car l'asparagine et la glutamine sont insolubles dans l'alcool et l'éther et précipitées en même temps que le chloroplatinate ; ce procédé avait déjà été proposé par Schmiedebrg[1] ; cet auteur dissolvait le précipité lavé à l'alcool éthéré dans l'eau chlorhydrique et réduisait par le zinc métallique ; la solution était ensuite distillée avec de la soude. Cette opération est nécessaire car le chloroplatinate d'ammonium est très peu décomposable par la magnésie, et la soude agissant après la première base est également impuissante à déplacer la totalité de l'ammoniaque ; les essais suivants en donnent la démonstration très nette :

Essai 136. — 0gr.,400 de chloroplatinate d'ammonium calcinés, ont donné 0gr.,1745 de platine, soit 43,625 °/₀ correspondant à 99,3646 de $PtCl^6(AzH^4)^2$ et 6,2907 d'azote.

Essai 137. — 0gr.,400 du même sel dissous dans 150cc. d'eau, distillés avec 1gr. de magnésie ont donné 3,99 d'azote °/₀.

Au résidu de la distillation, j'ai ajouté 5cc. de lessive de soude ; la distillation a été recommencée ; après une demi-heure, j'ai encore obtenu 0,105 d'azote °/₀.

Essai 138. — 0gr.,400 de chloroplatinate d'ammonium dissous dans l'eau chlorhydrique et additionnés de grenaille de zinc ; on sature par la magnésie et distille.

Azote °/₀ 0,00

Au résidu de la distillation, on ajoute 5cc. de lessive de soude et redistille. Azote, 6,160 °/₀.

1. Cité d'après W. H. Bresler (*loc. cit.*).

Digitized by Google

Essai 139. — 0gr.,400 de chloroplatinate d'ammonium traités comme dans l'essai 138, mais en distillant immédiatement la solution réduite avec de la soude.

Azote ..... 6,212 %

La résistance des sels doubles de zinc et d'ammoniaque à la magnésie, était connue; elle a été indiquée par BERTHELOT.

On comprend aisément que si l'on traitait de la même manière un précipité provenant d'un jus de betterave, mais contenant, outre le chloroplatinate d'ammonium, des amides acides tels que la glutamine et l'asparagine, on obtiendrait une surcharge d'azote ammoniacal due à la décomposition de ces substances.

Par quelques essais, j'ai constaté qu'en mélangeant 25cc. d'une solution d'asparagine avec 125cc. d'alcool éthéré (2 vol. d'alcool absolu, 1 vol. d'éther), la précipitation de l'amide commence lorsque le volume indiqué en contient 0gr.,100.

Pour vérifier si le même fait se produit quand on opère sur du jus de betterave, j'ai fait les deux essais suivants :

Essais 147 et 148. — Deux prises d'essais de 25cc. de jus de betteraves fourragères (les mêmes qui ont servi aux essais 82 et 83) ont été additionnées de 125cc. d'alcool éthéré (1 vol. d'éther, 2 vol. d'alcool à 95°) et on a laissé en contact 24 h.; après ce temps, on a filtré, lavé avec un peu d'alcool éthéré. L'un des précipités distillé avec de la magnésie, a donné :

0gr.,0053 d'azote ammoniacal ..... % cc. de jus.

Le second précipité a été mis en suspension dans 50cc. d'eau chlorhydrique à 4 %, porté 1 h. au bain-marie bouillant, puis distillé après avoir reçu un excès de magnésie.

Azote ammoniacal % cc. 0gr.,0123

Ces deux dosages montrent bien que les précipités contenaient des amides acides.

La précipitation de l'ammoniaque à l'état de chloroplatinate d'ammonium n'est donc pas applicable au dosage de ce corps dans les produits végétaux.

Au début de cette note, j'ai dit qu'on pouvait doser l'ammoniaque par colorimétrie quand la substance analysée n'en contient que de faibles quantités et qu'une séparation préalable par distillation n'a pas d'inconvénients; ce procédé donne d'excellents résultats pour les analyses d'eaux, mais la distillation avec le carbonate de soude le rend inapplicable aux produits végétaux.

Dans les lignes qui précèdent, j'ai examiné tous les procédés qui, à ma connaissance, ont été utilisés pour le dosage d'ammoniaque dans la betterave et les produits de sucrerie et distillerie et, comme je l'ai dit, j'ai ainsi rempli la première partie du programme que je me suis tracé. Il résulte de mes recherches, qu'aucun de ces procédés ne donne de résultats exacts et ne peut être utilisé même pour une recherche qualitative; cela implique évidemment que l'on ne peut plus considérer comme exactes toutes les conclusions qui ont été tirées des recherches ayant trait à l'existence et à l'état de combinaison de l'ammoniaque dans les végétaux, aux quantités d'ammoniaque existant dans les produits de sucrerie et de distillerie aux diverses phases de la fabrication.

Tout récemment, BRESLER[1] a proposé de séparer l'ammoniaque à l'état de phosphomolybdate d'ammoniaque; cet auteur n'a fourni aucune indication sur les conditions dans lesquelles doit s'effectuer la précipitation et il ne paraît pas avoir essayé lui-même cette méthode, car il ne cite aucun résultat. J'ai entrepris l'étude de cette séparation, mais l'état de mes recherches n'est pas encore assez avancé pour me permettre de formuler une opinion définitive sur sa valeur. Il y a lieu d'étudier également si les combinaisons mercuriques ou la précipitation des amides par l'alcool, ne fourniraient pas un moyen de séparation de l'ammoniaque, conduisant à un procédé de dosage réellement exact. Ces questions formeront l'objet de la seconde partie de mon travail.

Avant de clore ce long mémoire, je dois adresser mes remerciements à ceux qui m'ont aidé dans mes recherches. J'exprime ici toute ma reconnaissance à M. Armand VIVIEN qui m'a permis, avec une grande bienveillance, de faire à son laboratoire les nombreux essais dont je viens d'exposer les résultats. Je remercie également MM. PELLET, RÜMPLER et BRESLER qui m'ont fourni des renseignements précieux et m'ont ainsi facilité la tâche en m'évitant une partie des recherches bibliographiques.

Saint-Quentin, Août 1902.

1. *Die deutsche Zuckerindustrie*, 1902, 27, n° 3, 89.

Digitized by Google

BIBLIOGRAPHIE

International Catalogue of Scientific Literature (Catalogue international de la littérature scientifique); publié par la Société Royale de Londres, in-16, 468 p. Londres, lib. Harrison and Sons. (Juin 1902.)

Le catalogue international est divisé en plusieurs tomes, celui que nous annonçons est le tome D consacré à la chimie (Chemistry) dont la première partie vient de paraître. Cet ouvrage comprend la publication des titres, avec indication des sources, des travaux de Chimie publiés chaque année et dans le volume présent nous trouvons la littérature chimique de l'année 1901. Une introduction en quatre langues (anglais, français, allemand et italien) explique le système de classification adopté. L'ouvrage comprend deux parties : catalogue par noms d'auteurs et catalogue par matières. Ce livre est bien fait et peut rendre des services, mais son prix est élevé (21 shillings) et le nombre des journaux qu'il examine est restreint; on y constate l'absence d'un certain nombre de journaux intéressants. Il faut remarquer de plus qu'il ne donne que le titre sans extrait.

A. Granger,
Docteur ès sciences.

Etude de la législation allemande sur les brevets d'invention; J. Bonnet, docteur en droit, ingénieur des arts et manufactures, conseil en matière de propriété industrielle. Ouvrage honoré d'une souscription de M. le Ministre du Commerce, de l'Industrie, des Postes et des Télégraphes, et de M. le Ministre des Affaires étrangères. Un fort volume in-8° raisin, 30 fr. A. Chevalier-Marescq et Cie, éditeurs, 20, rue Soufflot, Paris (5e arr.). En vente aussi chez MM. Thirion et Bonnet, conseils en matière de propriété industrielle, boulevard Beaumarchais, 95, Paris. (1902.)

L'ouvrage que nous analysons est d'une utilité pratique incontestable, il vient combler une lacune regrettable dans notre bibliographie internationale, et s'adresse aux avocats et jurisconsultes, aussi bien qu'aux industriels et commerçants de toute nature, auxquels il peut rendre de grands services. En effet, la loi allemande toute moderne sur les brevets d'invention, conçue dans un esprit bien différent de la nôtre, n'est pour ainsi dire pas connue en France. Sur 1307 demandes de brevets français présentées, en 1900, à l'Office des brevets allemands, 512 seulement ont reçu un accueil favorable, soit 38 %, alors que la moyenne était de 45 % pour l'ensemble des pays étrangers, qu'elle s'élevait à 49 % pour les Etats-Unis, à 60 % pour l'Angleterre.

N'est-ce pas à l'ignorance où nous sommes des conditions et des formalités exigées pour l'examen préalable des inventions, devant le « Patentamt », plutôt qu'à l'infériorité de notre génie inventif, qu'il faut attribuer cette situation défavorable et dès lors n'était-il pas essentiellement utile de faire connaître, dans un livre clair et substantiel, les diverses dispositions de cette nouvelle loi allemande?

Mieux que personne, l'auteur de cet ouvrage, M. J. Bonnet, docteur en droit, ingénieur des arts et manufactures, conseil en matière de propriété industrielle, chargé par M. le Ministre du Commerce et de l'Industrie d'une mission officielle en Allemagne, était à même, par ses études et sa profession, d'analyser et de présenter, dans un travail d'ensemble, tout ce qui concerne cette législation de nos voisins.

Son livre, du plus haut intérêt en raison de la multiplicité de nos relations commerciales avec l'Allemagne, contient les informations les plus précises et les plus sûres sur l'organisation intérieure de l'Office des brevets, son fonctionnement; sur toutes les procédures tendant à la délivrance, à l'annulation ou à la révocation des brevets: c'est, en un mot, un exposé clair et complet de la loi allemande avec des conseils sur les formalités et les conditions à remplir pour obtenir un brevet, le conserver et défendre le droit qui en dérive.

L'ouvrage se divise en trois parties principales :

La première, la plus originale à notre sens, comprend l'exposé des notions théoriques que se font les auteurs allemands du droit de l'inventeur, de l'invention, du brevet.

La seconde partie, plus essentiellement pratique, est l'étude des conditions exigées par la loi pour assurer la protection de l'invention et de la procédure qu'elle impose pour obtenir le brevet; elle est complétée par un examen détaillé de l'organisation, des attributions et du fonctionnement de l'Office impérial des brevets d'invention, siégeant à Berlin, du « Patentamt ».

La troisième et dernière partie est consacrée aux droits qui découlent du brevet et aux actions dont la loi arme le breveté pour faire respecter ces droits.

A la fin se trouve une traduction des différents documents législatifs et administratifs concernant la protection de la propriété industrielle en Allemagne. Une table analytique des matières facilite enfin les recherches dans cette œuvre si documentée, que nous ne saurions trop recommander

Digitized by Google

aux lecteurs de la *Revue générale de Chimie pure et appliquée*. — *x*.

L'Eclairage et le Chauffage par l'acétylène; Edouard CAPELLE. 1 vol. in-8°, 515 p. Paris, Victor Retaux. (1902.)

Sans que l'auteur prétende constituer par ce livre une monographie complète, qu'il se propose, d'ailleurs, de publier plus tard, son œuvre permet à tous ceux qui s'occupent d'éclairage ou de chauffage par l'acétylène, de se mettre au courant de la partie technique des applications du nouveau gaz. Ce complément est nécessaire, vu le grand nombre de consommateurs de carbure, qui, tout en possédant le tour de main nécessaire que leur donne l'habitude de l'usage de ce produit, peuvent se trouver embarrassés dans différents cas, ou qui désirent en comprendre le côté scientifique.

Afin de rendre son étude plus attrayante, en même temps que plus complète, l'ouvrage nous présente au début l'historique détaillé de l'éclairage en général, surtout au point de vue utilité publique.

L'étude des carbures métalliques, avec les différentes phases de la découverte du carbure de calcium, travaux de WILLSON, BORCHERS et surtout de M. MOISSAN et de M.-L.-M. BULLIER, précède la description des fours électriques, CLERC, COWLES, HEROULT, KILIANI, WILLSON et les différents types du four MOISSAN, classés en fours à arc, à résistance, à incandescence.

La fabrication même du carbure de calcium, avec la description des usines fabriquant ou ayant fabriqué ce produit, est décrite en prenant comme type une usine autrichienne, celle de Méran (Tyrol).

Les propriétés chimiques et physiologiques du carbure font l'objet d'un chapitre spécial.

Le gaz acétylène lui-même et ses propriétés physiques, chimiques et physiologiques sont détaillés très complètement.

Au point de vue pratique, nous y trouvons l'étude de la flamme de C^2H^2, sa température, sa valeur photométrique, et l'échauffement produit comparativement aux autres modes d'éclairage, par sa combustion dans un local d'études.

L'industrie de l'acétylène, les appareils de production de ce gaz, appareils HÉLIOGÈNE, appareils à contact, à chute d'eau, à chute de carbure, l'éclairage intensif (appareil FULGUR), l'éclairage des villes, lampes, lanternes comportent un grand développement de cette étude, où une large part est faite à la Compagnie Universelle d'acétylène.

L'épuration physique et chimique, l'appareillage avec tous les détails que demande l'installation de l'éclairage ou chauffage par l'acétylène, apporte au consommateur toutes les données lui permettant de faire son installation avec toutes les mesures de précaution nécessaires et conforme aux règlements divers qui font l'objet d'un chapitre spécial.

Pour le chimiste et l'industriel qui ont besoin de hautes températures, l'ouvrage nous donne la description et les avantages de l'emploi des chalumeaux oxyacétyléniques, en particulier ceux employant l'oxygène provenant de l'*oxylithe* (procédés G. F. Jaubert) dont l'usage facilite singulièrement l'application de ce dernier gaz.

Quelques mots sur l'avenir de C^2H^2 et sur la synthèse de l'alcool par ce gaz terminent cette œuvre importante qui intéresse également le chimiste ou l'ingénieur s'occupant d'éclairage et de chauffage par l'acétylène. (*A. J.*)

L'Extraction de l'aluminium et son importance pour le commerce et l'industrie; Adolphe MINET. Traduction allemande du Dr Emil ABEL. 1 vol. in-8°, 130 p. Lib. Wilhem Knapp. Halle-s/-Saale. (1902.)

Cet ouvrage forme le deuxième volume de la Collection de monographies sur l'électrochimie appliquée, dont « l'Electrolyse de l'eau », par ENGELHARDT, formait le 1er fascicule que nous avons présenté ultérieurement.

Cette étude, fort complète, comprend d'abord l'exposé des divers procédés d'extraction de l'aluminium, soit avec le sodium : Henry SAINTE-CLAIRE-DEVILLE, ROSE, CASTNER, etc., soit sans sodium : BALDWIN, STEFANITE, etc. ; puis les méthodes électrochimiques, électrothermiques : COWLES, HEROULT, MOISSAN, BESSEMER, etc., ou électrolytiques : DAVID, DEVILLE, GRABAU, MINET, HEROULT, etc. Tous ces procédés sont exposés clairement, avec toute la compétence de l'auteur, sur ce sujet, avec des détails sur le choix, les propriétés de l'électrolyte, les constantes, les rendements, en un mot, tout ce qui peut intéresser l'électrochimiste voulant se mettre à fond au courant de la question. La seconde partie nous donne l'étude des alliages de l'aluminium, le travail et l'emploi de ce métal dans les arts, les constantes de résistance soit mécanique, soit électrique ; enfin l'aluminothermie a une grande part dans les emplois de ce métal, aussi sa description avec les recherches de H. GOLDSCHMIDT y sont-elles entièrement décrites.

Ce court exposé montre que l'auteur nous a traité la question d'une manière permettant de se dispenser de recourir à de longues bibliographies, travail que l'ingénieur ou le savant n'aborde qu'avec un ennui toujours très grand. (*A. J.*)

La Théorie de l'accumulateur au Plomb, Friedrich DOLEZALEK, traduit de l'allemand, par Ch. LIAGRE, directeur de l'usine de la Compagnie des accumulateurs BLOT, 1 vol., 179 p., Lib. Ch. Béranger, Paris. (1902).

Digitized by Google

Depuis quelques années l'emploi des accumulateurs s'est généralisé et s'est développé énormément, aussi les ouvrages donnant la liste, la description des nombreux types d'accumulateurs sont-ils nombreux Mais, pour l'étudiant, l'électrochimiste qui se sert de ces appareils, l'ingénieur qui les construit, il était intéressant en même temps qu'indispensable, de connaître la où plutôt les théories du fonctionnement de l'accumulateur. C'est ce que le présent ouvrage se propose de nous exposer.

La 1re théorie est due à l'inventeur, Gaston PLANTÉ, c'est une théorie chimique. GLADSTONE et TRIBE ne donnèrent que plus tard celle dite de la « sulfatation », complétée par les études de STREINTZ, AYRTON, PAMB, SMITH, W. KOHLRAUSCH, MAGDAN, NERNST. DARRIEUS proposa en 1892 une nouvelle interprétation où l'acide persulfurique apparaît comme produit primaire, cette étude fut réfutée par GLADSTONE et MAGDAN. ELBS admet la formation de sulfate tétravalent de plomb. Enfin l'auteur présente les théories thermodynamique (HELMHOLTZ, THOMSON, etc.) et osmotiques (NERNST, LE BLANC, LIEBENOW).

Les variations de la f. e. m. avec la concentration de l'acide, ainsi que du potentiel, le coefficient de température, influence de la pression, courbes de charge et décharge, reversibilité, mesures de la résistance intérieure, la capacité, le rendement occupent une large part de l'ouvrage.

Enfin les principes de la formation des accumulateurs (FAURE, PLANTÉ), ainsi que l'exposé des méthodes de mesure (f. e. m., potentiel aux bornes, capacité, rendement, résistance intérieure) terminent cette étude que complète une table des densités et des t neurs des mélanges d'eau et d'acide sulfurique. Comme on peut le voir par cet exposé succinct du plan de l'ouvrage, celui-ci comble une lacune dans la bibliographie de l'électrochimiste. (*Ad. J.*)

Contribution à l'étude des alliages d'aluminium; Léon GUILLET, Ingénieur des arts et manufactures. Thèse de la Faculté des Sciences de Paris. Grand in-4°, 51 p. avec 6 planches hors texte; Paris, typ. Philippe Renouard. (1902.)

Les travaux de M. Léon GUILLET sur les alliages d'aluminium sont réunis dans ce fascicule et permettent ainsi, soit au savant, soit à l'industriel, de connaître les résultats intéressants obtenus.

Ces alliages ont été préparés par la méthode de M. GOLDSCHMIDT, caractérisée par ce fait, que la réaction à produire emprunte la chaleur qui lui est nécessaire pour se produire, a la réaction elle-même. La réduction de l'oxyde du métal à allier à l'aluminium, est produite par ce dernier dont on ajoute un excès connu. On allume le mélange avec une cartouche de bioxyde de baryum et d'aluminium. La réaction effectuée, l'auteur obtient une série d'alliages dont il entreprend l'étude chimique et physique et aussi microscopique. M. Léon GUILLET a isolé de la sorte un certain nombre de combinaisons cristallisées, telles que Al^4Tu, Al^3Tu et $AlTu^2$; $Al^2Cu, AlCu, AlCu^3$: Fe^2Al^3 et $FeAl^3$: $SbAl^{10}$ composé remarquable par son action sur l'eau; Ni^8Al, Ni^4Al, Ni^2Al et $NiAl^2$ avec les correspondants pour le cobalt. Un grand nombre d'analogies entre les composés de l'aluminium se retrouvent dans l'étude métallographique. Dans ces dernières expériences, quelques difficultés se sont présentées dans le polissage, soit par suite de la nature du métal, soit à cause des arrachements qui se produisent. L'attaque a été faite, soit par polissage, en bas-relief, soit par attaque chimique, soit par un courant électrique sous 1/100 d'ampère par cm^2.

Comme le montre ce court et incomplet résumé, les recherches de M. GUILLET ont été faites très complètement, l'industriel qui cherche à utiliser l'aluminium soit pur, soit à l'état d'alliage, y trouvera de nombreuses données qui lui permettront de diriger ses investigations plus sûrement. L'emploi de l'aluminium sur une plus grande échelle en sera largement facilité. (*Ad. J.*)

Die Kunststeine (Les pierres artificielles) Sigmund LEHNER. Petit in-16, 356 p. avec 65 fig. Vienne, Lib. Hartleben. (1902.)

La littérature de cette fabrication est très éparpillée, aussi la publication d'un livre condensant les faits acquis et les classant, doit-elle être bien accueillie. L'ouvrage débute par la description des matières des matériaux artificiels : Argile, Ciment, Gypse, Chaux, Magnésie, Silicate de sodium, Chlorures de magnésium et de zinc, Résine, Colle, Caséine, Glycérine, etc. Après l'étude des machines destinées à la division et au mélange des matériaux, vient celle du façonnage. L'auteur examine ensuite les différents genres de pierres artificielles : pierres agglomérées par des substances formant adhésifs, pierres agglomérées par cuisson. Il passe ensuite en revue les procédés divers de fabrication des pierres à base de chaux, de ciment, de scories, de plâtre, de magnésie, les produits réfractaires, les pierres pour filtres, les pierres susceptibles d'être taillées et les matériaux à base d'asphalte.

On trouve dans ce petit livre beaucoup de détails peu connus sur de nombreux produits, c'est certainement un des meilleurs ouvrages écrits jusqu'à ce jour sur la question. La lecture en est à recommander.

A. GRANGER,
Docteur ès sciences,
Prof. à la Manufacture nationale de Sèvres.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF.

Digitized by Google

SUR LA PLACE DE L'URANIUM DANS LA CLASSIFICATION DES ÉLÉMENTS

PAR W. OECHSNER DE CONINCK

Professeur à l'Université de Montpellier.

L'uranium est l'élément sur lequel les auteurs ont émis les opinions les plus divergentes, dès qu'il s'est agi de le classer.

DEBRAY (1870) place l'uranium dans une section des métaux à côté du fer, du nickel, du cobalt, du chrome, du zinc, du cadmium et du vanadium.

NAQUET (1875) considère l'uranium comme un métalloïde pentatomique, et le range auprès de l'azote, du phosphore, de l'arsenic, de l'antimoine, du bismuth, du tantale, du niobium et du vanadium.

RABUTEAU (1877) admet également la nature métalloïdique de l'uranium, et le place entre le bismuth et l'osmium. Voici le groupe proposé par cet auteur :

Az, P, As, Sb, Bi, U, Os.

Pour ROSCOE et SCHORLEMMER (1878), l'uranium est un métal qui doit être mis à côté du tungstène, du molybdène et du chrome.

SCHÜTZENBERGER (1879) range l'uranium dans un groupe de métaux comprenant le chrome, le manganèse, le fer, le nickel et le cobalt.

ISTRATI (1894) décrit l'uranium comme un métal auquel il reconnaît des analogies évidentes avec le tungstène, le molybdène et le chrome. Aussi admet-il le groupe :

Cr, Mo, Tu, U.

Dans une classification que j'ai récemment proposée, j'ai décrit le groupe métallique :

Fe, Cr, Mn, Co, Ni, U[1],

et, pour marquer les analogies de l'uranium avec le molybdène et le tungstène, j'ai placé ceux-ci dans un groupe voisin.

En résumé, les atomistes purs font de l'uranium un métalloïde; au contraire, les chimistes (atomistes ou non atomistes) qui sont restés partisans des principes fondamentaux de THÉNARD, ou dont la méthode consiste à s'inspirer des ressemblances et des analogies tirées de la composition, de la constitution et de la fonction, décrivent l'uranium comme un métal.

Dans le système périodique de MENDELÉEF, l'uranium avec son poids atomique 240 se place tout à fait à la fin de la liste des éléments; et, par cela même, se trouve rangé à côté du thorium, du bismuth, du plomb et du thallium.

Ainsi, d'après ce système, l'uranium est situé à proximité de corps notoirement connus et décrits comme métaux.

Un grand nombre d'autres auteurs, sans proposer de classification proprement dite, ont publié des remarques d'un réel intérêt sur la place qu'il convient de donner à l'uranium.

DITTE (*Leçons sur les métaux*, 1891, 1re édition, 197) dit :

« Pour isoler l'uranium, il faut avoir recours, comme pour l'aluminium, à la réduction « du chlorure par un métal alcalin. L'uranium en globules ou en paillettes a une couleur « qui rappelle celles du nickel et du fer; il est dur et malléable. Sa densité, très considé- « rable, est voisine de 18; il ne décompose pas l'eau à froid, mais il se dissout avec déga- « gement d'hydrogène dans les acides dilués; la chaleur que dégage l'oxyde formé en « s'unissant à l'acide rend la réaction exothermique et réalisable à froid. Il est nettement « magnétique ainsi que certains de ses oxydes. »

H. MOISSAN (1894 et 1897) dit en terminant son beau mémoire sur l'uranium (*Bl. Soc. Chim.*, 1897, I, 271) :

« L'uranium pur a des propriétés qui le rapprochent beaucoup du fer; il se lime, se « carbure, se trempe, et s'oxyde comme lui. Sa facilité de combinaison avec l'oxygène est « plus grande que celle du fer; en poudre, il décompose l'eau lentement à froid. De même « l'action qu'il exerce sur les hydracides est plus énergique, etc. »

En 1894, H. MOISSAN a obtenu des fontes d'uranium renfermant de 86,25 à 95,50 d'ura-

1. *Notes et Documents de Chimie générale*, 38 à 49.

Digitized by Google

nium, et de 13,50 à 5,02 de carbone ; pour cela, il réduisait à la haute température du four électrique un mélange de U^2O^3 et U^3O^4 par du charbon en poudre. Ces carbures d'uranium décomposent l'eau lentement, à la température ordinaire, lorsqu'ils sont riches en carbone ; en outre, Moissan a reconnu que leur point de fusion est bien supérieur à celui du platine.

Dans le *Dictionnaire de Chimie* de Wurtz, Ed. Willm, à l'article *Uranium*, s'exprime de la manière suivante :

« C'est peut-être forcer un peu les analogies que de rapprocher l'oxyde uranique des « anhydrides molybdique et tungstique, car ces derniers ne donnent pas en s'unissant aux « acides, des sels qui correspondent aux sels d'uranyle. »

Et, en effet, l'uranium fournit des sels uraneux et des sels uraniques qui offrent certaines analogies avec les sels ferreux et les sels ferriques.

Ainsi, l'étude des propriétés physiques et chimiques de l'uranium, à l'état isolé, conduit Ditte et Moissan à rapprocher l'uranium du fer, et on arrive à la même conclusion si l'on examine les sels uraneux et uraniques à acides minéraux et organiques.

Cette dernière considération a bien son importance, puisqu'elle permet de réfuter les auteurs qui ont voulu faire de l'uranium un métalloïde.

Il importe également de remarquer que si l'uranium se rapproche du fer, il se rapproche en même temps des métaux appartenant au groupe du fer.

Il ne suffit pas, pour établir ces analogies, de constater l'existence de sels uraneux et uraniques, il faut encore examiner la constitution de quelques sels et de certains composés binaires de l'uranium. On voit alors apparaître des différences qui montrent combien est complexe la question que je me suis proposé de traiter. L'uranium, comme un grand nombre de métaux lourds, donne plusieurs chlorures et bromures, des oxychlorures, des oxybromures, etc.

Avec l'oxygène, et en tenant compte de son poids atomique 240, il forme plusieurs combinaisons qui sont :

L'oxyde uraneux UO^2 ;

L'oxyde uranique UO^3 ;

L'oxyde vert U^3O^8, etc.

Et ici nous touchons à une des particularités les plus curieuses de la chimie de l'uranium : c'est un élément qui ne fournit ni protoxyde ni sesquioxyde [1].

Quant aux sels uraneux, simples et basiques, ils n'offrent rien que de normal. Des formules telles que :

$$SO^4U + 4H^2O\,;\ SO^4U + UO^2H^2 + H^2O\,;\ PO^4UH + H^2O,\ \text{etc.}$$

sont des formules que nous avons déjà rencontrées chez d'autres métaux.

Mais nous retrouvons encore quelque chose d'exceptionnel lorsque nous considérons les sels uraniques. Pour expliquer cette particularité, il a fallu la théorie de l'*uranyle* de Péligot ; on sait que le sulfate uranique est représenté par la formule :

$$SO^4(UO)^2 + 3H^2O$$

qui en fait un *sulfate d'uranyle*.

L'azotate d'uranium devient *l'azotate d'uranyle :*

$$AzO^3(UO) + 3H^2O,\ \text{etc.}$$

Les formules de ces sels devraient être :

$$(SO^4)^2U^2 \text{ et } (AzO^3)^2U.$$

La même théorie est nécessaire pour rendre compte de la constitution des sels basiques et des sels doubles, tels que :

$$SO^4(UO)^2 + nU^2O^3\,;\ CO^3(UO)^2 + 2CO^3R^2,\ \text{etc.}$$

La théorie de l'uranyle est ingénieuse, sans doute, et a rendu de grands services, mais elle n'explique pas tout, et conserve le caractère d'une hypothèse.

En définitive, les beaux travaux de Péligot (1842), de Zimmermann (1882), de H. Moissan (1894 et 1897), ont bien établi la nature métallique de l'uranium. On peut classer ce métal à côté du fer et des métaux de ce groupe, tout en respectant ses analogies avec le molybdène et le tungstène.

1. Avec le poids atomique 120, anciennement admis, on avait les formules ordinaires UO, U^2O^3, U^3O^4, etc.

Digitized by Google

Cependant, nous devons reconnaître que l'uranium possède certains caractères qui n'appartiennent qu'à lui seul, et que la véritable constitution des sels uraniques nous échappe encore. Il faut donc faire appel aux chercheurs, dont la persévérance et la sagacité finiront bien par trouver la solution complète du problème.

Montpellier, Novembre 1902.

L'INSTITUT DE CHIMIE APPLIQUÉE DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PAR MM. HENRI MURAOUR ET LÉOPOLD LÖBEL

Chimistes diplômés de la Faculté des Sciences.

L'Institut de Chimie appliquée fut fondé en 1896, par le regretté professeur FRIEDEL, dans le but de fournir à l'industrie française des chimistes possédant avec la science théorique, la pratique la plus complète du laboratoire.

Frappé du grand développement pris par l'industrie chimique allemande, et persuadé que ce développement était dû à l'institution des écoles pratiques dont la fondation remonte à LIEBIG, FRIEDEL résolut de créer, à Paris, un enseignement semblable. Ce ne fut pas sans de grandes difficultés qu'il y parvint. Il eut à lutter contre la routine et les préjugés. En effet, tandis qu'en Allemagne, les savants les plus illustres sont en même

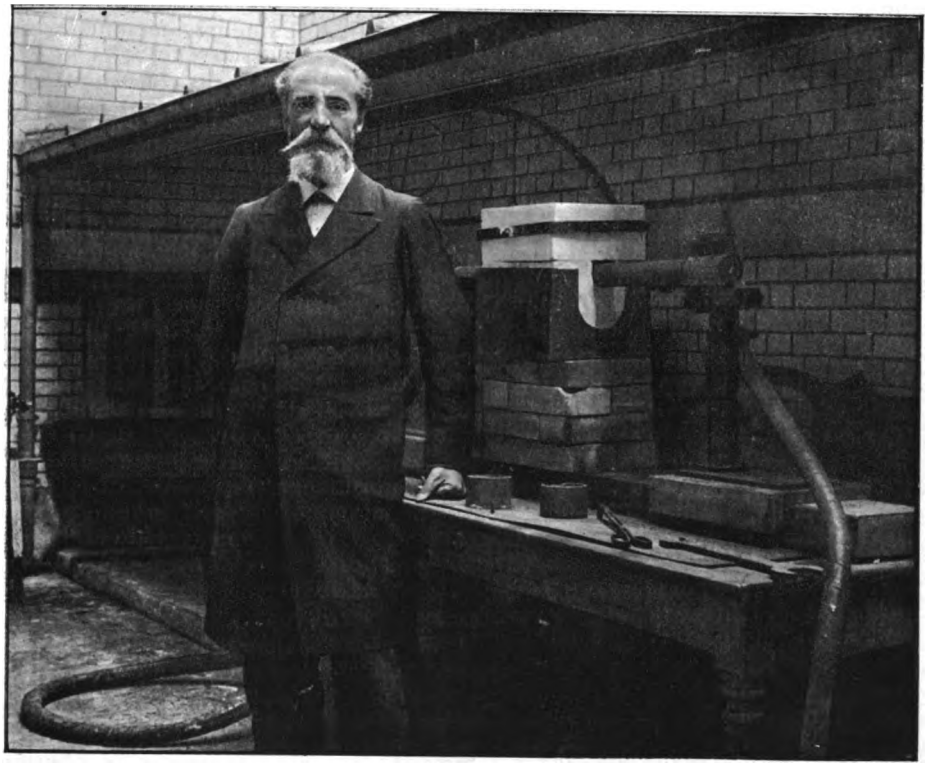


Fig. 1. — M. HENRI MOISSAN, Directeur de l'Institut de Chimie appliquée.

temps des chimistes industriels, en France, nous avons encore quelques personnes qui considèrent tout au moins, comme inutile, la fondation d'une Ecole de Chimie industrielle.

FRIEDEL combattit pour son idée ; il parvint à s'assurer le concours de membres du Parlement, tels que : SCHEURER-KESTNER, POIRRIER et DENYS COCHIN, qui défendirent son projet, et le firent triompher. Il fut aussi secondé par des industriels, au premier rang

Digitized by Google

desquels se trouva M. ADRIAN, ancien Président de la Chambre Syndicale des Produits chimiques.

L'École fut instituée par la loi de finances du 28 décembre 1895, et l'arrêté du 29 avril 1896. Elle devait remplacer l'ancien laboratoire de FREMY, au Museum, d'où sont sortis tant de chimistes habiles. Sous la direction de M. FRIEDEL et de M. CHABRIÉ, la nouvelle école ne tarda pas à se développer. Mais FRIEDEL, déjà fort avancé dans sa carrière, ne devait pas voir sortir la première promotion. Le 20 avril 1899, il s'éteignait à Montauban. On a retracé, ici même, la vie et l'œuvre de ce grand savant.

Cette mort était une grande perte pour la nouvelle école, et l'on pouvait craindre pour son avenir, mais le choix du nouveau Directeur devait calmer toutes les inquiétudes: en octobre 1899, M. Henri MOISSAN était nommé Directeur de l'Institut de Chimie appliquée.

Est-il utile de faire ici la biographie de M. MOISSAN? Qui ne connaît ses travaux sur le diamant, sur le fluor, sur la série de métaux et de carbures qu'il a réussi à préparer dans son four électrique? Sa nomination comme Directeur de l'Institut de Chimie appliquée devait augmenter encore la réputation de la nouvelle école. Sous sa direction, et celle de M. CHABRIÉ, qui se consacra à cette œuvre avec un dévouement sans bornes, secondé enfin par des éminents chefs de travaux pratiques: MM. AUGER, FREUNDLER, THOMAS et GUICHARD, l'Institut de Chimie appliquée prit un nouvel essor. L'école est aujourd'hui en pleine prospérité, elle est appelée à rendre à l'industrie française les plus grands services.

Aucun grade n'est exigé pour l'entrée à l'école, mais les candidats sont soumis à un examen ayant pour but de juger si leurs connaissances générales leur permettent de suivre avec fruit l'enseignement qui doit leur être donné.

L'examen d'entrée comprend :

1° Des épreuves écrites consistant en une narration française et un problème d'arithmétique ;

2° Des épreuves orales sur la chimie et la physique, l'algèbre élémentaire ou la géométrie plane;

3° Un examen oral facultatif sur une langue vivante: anglais, espagnol, allemand. (Les élèves qui subissent avec succès ce dernier examen bénéficient d'une note plus élevée).

Les épreuves scientifiques écrites et orales sont choisies dans le programme de la partie scientifique du baccalauréat de l'enseignement secondaire classique (lettres - philosophie).

Les élèves pourvus d'un diplôme de bachelier sont dispensés des épreuves écrites.

L'enseignement comprend trois années. Avant d'indiquer le programme de chaque année, nous donnerons la liste des professeurs, chefs de travaux, et préparateurs de l'école:

Directeur:

M. H. MOISSAN, C ✻, Membre de l'Institut et de l'Académie de Médecine, Professeur à la Faculté des Sciences.

Sous-Directeur:

M. C. CHABRIÉ, I, ✻, Docteur ès sciences et Docteur en médecine, Chargé de cours à la Faculté des Sciences.

Chefs des travaux:

MM. AUGER, ✻, Docteur ès sciences.
FREUNDLER, I, ✻, Docteur ès sciences.
GUICHARD, Docteur ès sciences.

Préparateurs:

MM. MARIE, Licencié ès sciences, Chimiste diplômé de l'Ecole de physique et de chimie.
MARQUIS, Licencié ès sciences, Chimiste diplômé de l'Ecole de physique et de chimie.
BILLY, Licencié ès sciences.
DUVAL, Licencié ès sciences, Chimiste diplômé de la Faculté des sciences.
RENGADE, Licencié ès sciences, Chimiste diplômé de la Faculté des sciences.
CARRÉ, Licencié ès sciences, Chimiste diplômé de la Faculté des sciences.

Econome:

M. BOUCHONNET, Licencié ès sciences.

Digitized by Google

Les cours dans lesquels les élèves doivent acquérir les connaissances théoriques dont ils ont besoin sont les cours institués à la Faculté des Sciences pour l'enseignement supérieur. Les conférences pratiques qui ont pour but de donner aux élèves les explications nécessaires à leurs exercices quotidiens de préparations et d'analyses sont faites par les chefs des travaux.

Ces conférences ont lieu deux fois par semaine pour chaque laboratoire et pendant tout le temps que durent les manipulations.

Enfin, l'enseignement est complété par des interrogations répétées dans les laboratoires, par les préparateurs et les chefs de travaux pratiques et par la correction des cahiers de cours et de manipulations.

Nous avons dit que l'enseignement comprenait trois années.

La première année porte sur la préparation des composés des métalloïdes et des métaux, l'analyse qualitative détaillée, les éléments de la spectroscopie, la chimie physique, le travail du verre et la langue anglaise.

C'est en effet une caractéristique de l'Institut de Chimie appliquée de faire poursuivre pendant ses trois années de manipulations l'étude des langues vivantes commencée au lycée et abandonnée à la porte de la plupart de nos grands établissements scientifiques.

Un cours d'allemand facultatif, mais comptant dans l'examen de sortie, peut aussi être suivi par les élèves.

De plus, les élèves entendent à la Faculté des Sciences, pendant le premier semestre, le cours de Chimie générale professé par M. Moissan, et, pendant le second semestre, le cours de Chimie organique professé par M. Haller.

La deuxième année est consacrée à l'étude de l'analyse quantitative (volumétrie et gravimétrie), à la préparation des composés de la chimie organique, à la détermination de quelques constantes physiques densité de vapeurs,

Fig. 2. — M. CHABRIÉ, Sous-Directeur de l'Institut de Chimie appliquée.

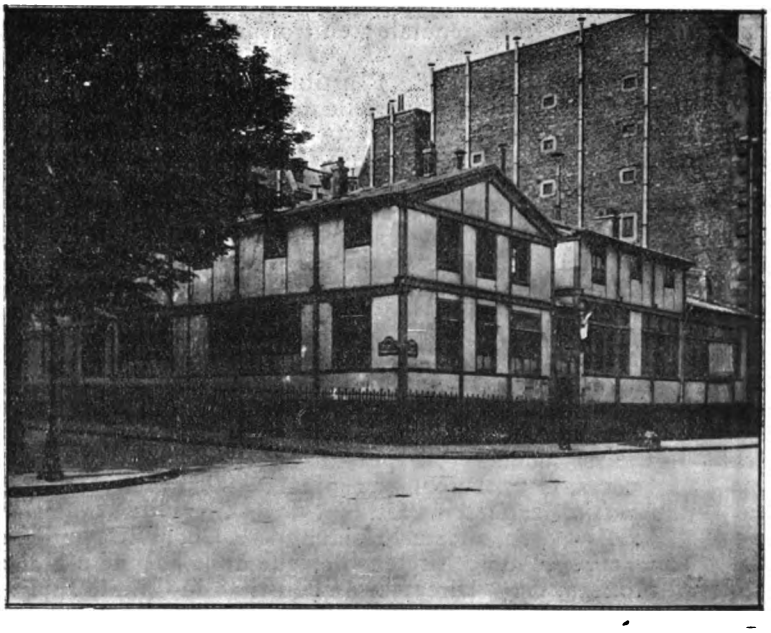


Fig. 3. — Vue extérieure de l'Institut de Chimie appliquée.

Digitized by Google

cryoscopie, tonométrie, etc.), ainsi qu'aux exercices de conversation en langue anglaise.

Les élèves suivent pendant le premier semestre le cours professé à la Faculté des Sciences par M. Ditte sur les métaux, et, pendant le second semestre, le deuxième cours de Chimie organique de M. Haller.

La troisième année est réservée à l'enseignement de la Chimie industrielle, organique et minérale, aux analyses industrielles, à l'électrochimie (mesures des constantes électrochimiques, analyses, préparations industrielles, fours électriques), enfin, à l'étude de la langue espagnole.

Pendant cette troisième année, les élèves suivent le cours d'analyse professé par M. Riban, à la Faculté des Sciences. De plus, MM. les élèves peuvent suivre l'un des cours professés à la Faculté et choisi parmi les cours de chimie, de physique, ou de minéralogie.

Les élèves de chaque promotion suivent le cours très complet de Chimie appliquée de M. Chabrié, cours qui se fait en trois années surtout pour l'Institut de Chimie appliquée.

Les manipulations sont poursuivies du 1er novembre au mois de juillet, tous les jours, sauf les jours fériés, de 9 heures du matin à 5 heures du soir (avec interruption de midi à une heure et demie).

L'après-midi du samedi reste libre et peut être consacré aux visites d'usines. Les élèves sont soumis à trente heures de présence par semaine au Laboratoire en plus des heures consacrées aux cours et conférences qu'ils doivent suivre dans l'ordre indiqué plus haut.

A la fin de chaque année, il est délivré à tout élève ayant suivi avec assiduité et profit les travaux du laboratoire, un *certificat* constatant que sa compétence est suffisante dans les matières qui lui ont été enseignées.

A la fin de chaque année, il est délivré au premier élève pour les préparations et au premier élève pour les analyses, une médaille d'argent; au second élève pour les préparations et au second élève pour les analyses, une médaille de bronze.

Ces récompenses sont accordées après un concours dans lequel on tient compte de toutes les notes données aux candidats pendant l'année scolaire.

A la fin de la troisième année, il est donné aux meilleurs élèves possédant les trois certificats annuels un *diplôme de chimiste* établissant qu'ils ont suivi avec succès l'enseignement complet de l'Institut de Chimie appliquée.

On a reproché au programme de l'école de ne pas comprendre assez de physique; on oublie que la Chimie physique et les appareils de physique (polarimètre, réfractomètre, pont de Wheatstone, etc.), dont on se sert constamment dans les laboratoires, sont étudiés à l'école. Au surplus, trois années suffisant à peine pour l'étude complète d'une science aussi importante que la Chimie, l'enseignement de la physique ne pourrait être développé qu'au détriment de l'enseignement pratique. Ce serait s'écarter du but de l'école.

Nous devons faire remarquer que les étudiants de l'Institut de Chimie appliquée, qui préparent leur licence sont fort avantagés depuis la création du certificat de Chimie appliquée.

En effet, les élèves qui préparent leur licence passent ordinairement en seconde année leur certificat de Chimie générale; en troisième année, leurs certificats de Chimie appliquée et de minéralogie.

Or, l'examen de sortie de l'Institut de Chimie appliquée comprend, entre autres sujets, le cours de Chimie industrielle de M. Chabrié, c'est-à-dire les matières mêmes que comportent les examens des certificats de Chimie industrielle et de Chimie générale. Les étudiants n'ont ainsi à préparer qu'un seul examen.

A leur sortie du laboratoire les élèves trouvent assez facilement une place dans l'industrie. De plus, un comité de patronage, composé de savants, de membres du Parlement et d'industriels, a été constitué afin de donner une direction pratique à ces études et d'aider les élèves diplômés à trouver une situation dans l'industrie.

Ce comité comprend :

MM. Darboux, C ✻, Doyen de la Faculté des Sciences, Secrétaire perpétuel de l'Académie des Sciences.
Poirrier, O ✻, Sénateur de la Seine, Vice-Président du Sénat.
Expert-Besançon, O ✻, Sénateur de la Seine.
Denys Cochin, ✻, Député de la Seine.
Lequin, O ✻, Directeur général des Usines de Saint-Gobain.
Adrian, ✻, ancien Président de la Chambre syndicale des produits chimiques.
Lefebvre, ✻, ancien Président de la Chambre syndicale des produits chimiques.
Gall, ✻, Administrateur-délégué de la Société d'Electrochimie.
Moissan, C ✻, Directeur de l'Institut de Chimie appliquée.

L'Institut de Chimie appliquée occupe encore les locaux où étaient abrités les laboratoires de la Faculté des Sciences pendant la reconstruction de la Sorbonne. La reconstruc-

Digitized by Google

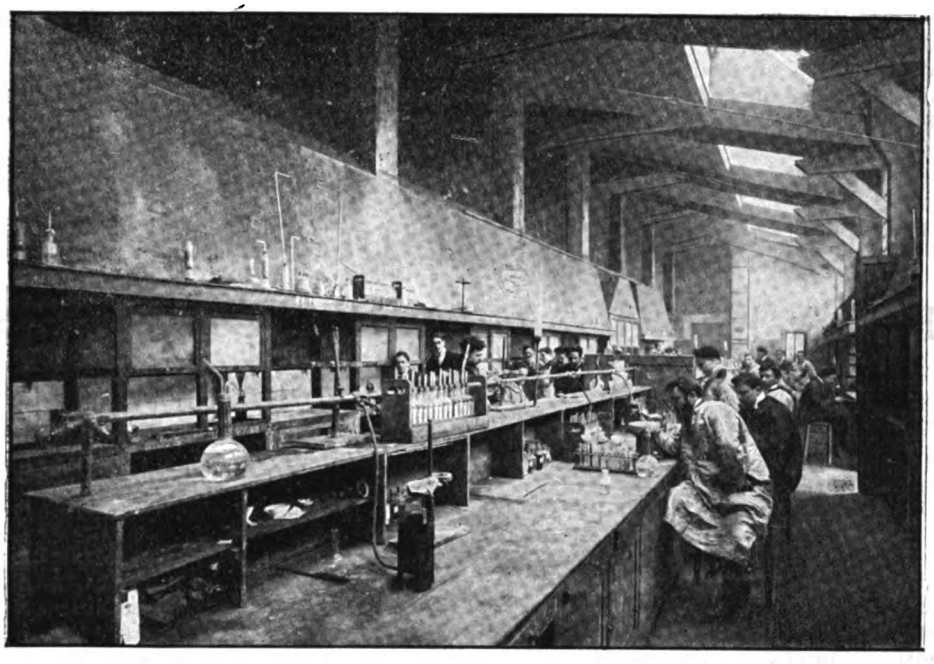


Fig. 4. — Une des salles de travail de l'Institut de Chimie appliquée.

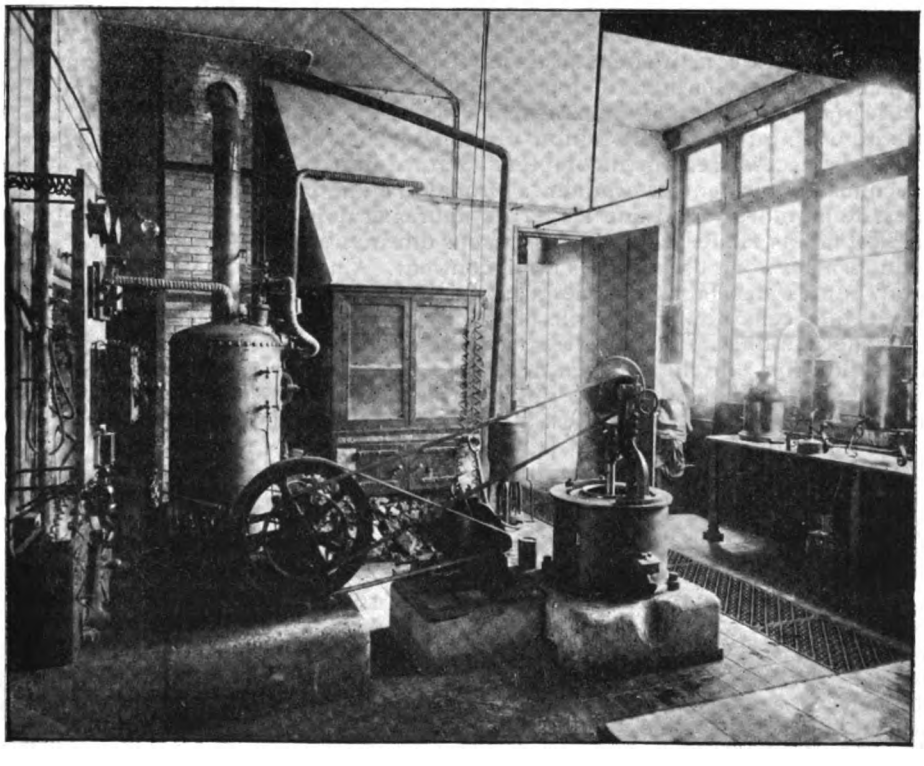


Fig. 5. **— Salle de préparation pour les essais industriels.**

Digitized by Google

tion de l'école est depuis longtemps décidée, elle n'est plus aujourd'hui qu'une question de temps. L'Université de Paris vient de voter d'importants crédits pour l'amélioration des bâtiments actuels.

Mentionnons en terminant l'Association des Elèves et anciens Elèves de l'Institut de Chimie appliquée qui maintient entre les chimistes entrés dans l'industrie et les étudiants du laboratoire des liens de bonne camaraderie et de solidarité professionnelle.

Paris, Novembre 1902.

L'INDUSTRIE DU GAZ ET LA FABRICATION DES CYANURES[1]

PAR MM. R. ROBINE ET M. LENGLEN

Ingénieurs-Chimistes

A) EXTRACTION DIRECTE DU GAZ.

Bien que l'existence des composés cyanés dans le gaz d'éclairage fût connue depuis longtemps (elle est mentionnée dans un brevet anglais de 1850) on n'avait pas jusqu'en ces dernières années, en raison du peu d'emploi de ces produits, songé à en tirer parti. Les masses d'épuration épuisées, ou mélange LAMING, qui contenaient la majeure partie de ces composés, étaient considérées comme des résidus sans valeur, et ce ne fut qu'en 1880 qu'un industriel français, M. GAUTHIER-BOUCHARD, songea à les utiliser pour la fabrication du bleu de Prusse et du ferrocyanure de potassium et indiqua un mode d'extraction. Comme les composés cyanés se forment tout naturellement, sans que l'industriel n'ait pour ainsi dire le besoin ni le souci de s'en préoccuper, on n'apporta que peu de perfectionnements à cette méthode. Mais dès l'application des cyanures au traitement des minerais aurifères, on entrevit, notamment en Allemagne, la possibilité de faire du gaz une source avantageuse de production des cyanures. On reconnut bien vite que le mélange LAMING, ou les autres masses analogues, ne constituaient qu'un mode d'absorption des composés cyanés imparfait. Il est en effet aisé de comprendre que ce traitement du gaz par voie sèche présente tout d'abord le grave inconvénient de n'offrir, malgré la porosité communiquée au mélange par la sciure de bois, qu'une faible action de contact aux composés cyanés, l'absorption de ceux-ci en est nécessairement incomplète. D'autre part, nous avons déjà vu que des réactions secondaires peuvent déterminer la formation d'une proportion considérable de sulfocyanures, de moindre valeur que les ferrocyanures et dont la transformation ultérieure en cyanure est moins facile. Ces diverses raisons ont invité les chercheurs à extraire directement du gaz les composés cyanés qu'il contient. Actuellement ces procédés semblent prévaloir auprès des fabricants de gaz, soucieux de tirer parti de sous-produits aussi importants que ceux dont nous nous occupons, tandis que dans les usines où l'on persiste à n'y attacher qu'une importance très restreinte, on travaille encore à l'aide des masses épurantes que l'on enrichit en bleu de Prusse pour en faire un produit plus commercial.

En Allemagne et en Angleterre, les procédés directs d'extraction sont déjà appliqués sur une assez grande échelle, et il est à souhaiter et à espérer que nous ne restions pas en arrière sur nos voisins.

Le procédé idéal d'extraction directe des composés cyanés du gaz d'éclairage brut, c'est-à-dire tel qu'il sort des cornues, serait de faire passer ce gaz dans une solution alcaline qui déterminerait la formation d'un cyanure alcalin. Ce procédé est impossible à réaliser, étant donné que le gaz contient entre autres impuretés, de l'acide carbonique et de l'acide sulfhydrique, susceptibles de déplacer l'acide cyanhydrique et par conséquent d'empêcher toute formation de cyanure. On doit donc chercher à former des combinaisons sur lesquelles l'acide carbonique ou l'hydrogène sulfuré restent sans action.

Le premier auteur qui se soit occupé de cette question si intéressante est M. le Dr KNUBLAUCH. Ce savant qui, dès 1877, avait déjà entrepris toute une série de recherches sur le cyanogène du gaz d'éclairage, fut amené au cours de ses études, à trouver un procédé permettant d'extraire directement les composés cyanés par voie humide.

La méthode de M. le Dr KNUBLAUCH consiste à faire passer le gaz, dans des épurateurs

1. Pour la première partie de cet article, voyez *R. G. C.*, 1902, 5, 340.

Digitized by Google

ou laveurs à plongeur, ou des scrubbers contenant en solution une ou plusieurs des substances indiquées dans les deux groupes suivants :

1° Alcalis ; ammoniaque ; eaux ammoniacales ; terres alcalines ; magnésie ; carbonates et sulfites de ces bases.

2° Fer ; manganèse ; zinc ; oxydes, hydrates ou carbonates naturels ou artificiels de ces métaux.

M. KNUBLAUCH a remarqué que l'acide carbonique et l'acide sulfhydrique ne gênaient aucunement et que même si ces deux gaz se trouvaient en grande quantité dans le mélange gazeux, au moment du passage à travers une solution contenant à la fois du fer et un alcali, le cyanogène forme avec ceux-ci du ferrocyanure avec une énergie telle que l'affinité de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré vis-à-vis du cyanogène, se trouve assez affaiblie pour rendre la quantité d'hydrogène sulfuré absorbée insignifiante.

Les gaz doivent toujours traverser une masse liquide et non solide, et ce liquide doit être agité pendant le passage du courant gazeux qui traverse successivement une série d'appareils d'absorption disposés de façon à permettre un changement facile de leur ordre de succession.

Si par exemple on fait passer le gaz dans une solution contenant un sel de protoxyde de fer et un alcali, le protoxyde de fer hydraté précipité $Fe(OH)^2$ disparaît presque totalement à l'état de ferrocyanure alcalin soluble, tandis qu'une certaine partie seulement reste en suspension à l'état de sulfure de fer ; si on emploie une proportion de fer supérieure à celle de l'alcali, on forme un cyanure insoluble.

La quantité de matières absorbantes à employer dépend de la nature de ces matières. En général on doit employer, par molécule d'acide cyanhydrique, une molécule d'alcali, de terre alcaline, d'hydrate ou de carbonate, et un peu moins d'une molécule de combinaison de fer. Quant à la quantité du liquide, elle doit au minimum être suffisante pour permettre au gaz d'y barboter.

Le procédé GASCH (1889) est basé sur l'emploi des sulfures métalliques récemment précipités, qui forment avec le cyanogène du gaz un ferrocyanure. La condition indispensable de réussite de cette méthode est la présence de l'ammoniaque, condition facile à réaliser. La transformation est d'autant plus rapide et plus complète que la température est plus élevée : elle est instantanée à 50-60°. On peut d'ailleurs supprimer l'action de la chaleur quand la réaction est amorcée, ce qu'on réalise en ajoutant un précipité cyanuré obtenu avec une lessive provenant d'une opération antérieure. L'opération s'effectue à l'aide de laveurs ordinaires ou verticaux, permettant le contact intime du gaz avec la matière absorbante, et ces appareils sont placés en un point où le gaz qui les traverse possède une température qui n'excède pas 36°, température à laquelle se forment les sulfocyanures.

D'après l'auteur de ce procédé les avantages en seraient les suivants :

1° Rendement élevé en ferrocyanure d'ammonium.

2° Haute concentration et pureté des lessives cyanurées sous une forme propice à leur traitement ultérieur. Les seules impuretés sont un peu de sulfure d'ammonium et de potassium.

M. GASCH recommande en outre l'emploi de liqueurs tenant en suspension un sulfure métallique tel que le sulfure de fer, additionné d'un lait de chaux et en dissolution un sel soluble (oxalate ou sulfate alcalin et ammoniacal, sulfates de magnésie, d'alumine, de fer, etc.).

Si par exemple on emploie une solution de sulfate de soude, additionnée d'un lait de chaux et tenant en suspension du sulfure de fer, on obtiendra une solution faible de ferrocyanure de sodium, contenant plus ou moins de sulfure de sodium, et un dépôt de sulfate de chaux et de sulfure de calcium tous deux insolubles.

M. ROWLAND (1892) a cherché à faire absorber, tout, ou majeure partie du cyanogène dans les eaux ammoniacales des scrubbers. A cet effet, il additionne l'eau de ces appareils d'un sel de fer, en quantité telle qu'il ne puisse se former de sulfure de fer. La meilleure proportion est de 5 1/2 %. Il se forme du ferrocyanure d'ammonium qui reste en solution. Celle-ci est soumise à la distillation après addition d'une nouvelle proportion de sel ou d'oxyde de fer, qui a pour but de convertir le ferrocyanure d'ammonium en ferrocyanure double de fer et d'ammonium insoluble que l'on peut séparer de la manière suivante. On additionne la liqueur d'un lait de chaux et on filtre, le liquide filtré est soumis à l'ébullition, et on y ajoute du sulfate ou du chlorure de potassium, il se forme ainsi un ferrocyanure double de potassium et de chaux. On peut arriver au même résultat en acidifiant la liqueur et faisant bouillir. Le ferrocyanure double de potassium et de chaux est traité par du carbonate de potasse, qui, par calcination, le transforme en ferrocyanure alcalin et carbonate de chaux. On lessive et fait cristalliser.

Le procédé de M. FOWLIS (1892) est à peu près semblable. Le gaz préalablement

Digitized by Google

débarrassé de l'ammoniaque passe dans une solution de carbonate alcalin contenant de l'oxyde ou du carbonate de fer en suspension. Cette solution est préparée de la manière suivante : à 25l. d'une solution de chlorure ferreux contenant 150gr. de fer (Fe) par litre, on ajoute 7kg.,5 de carbonate de soude dissous dans 150l. d'eau. Le carbonate de fer qui se précipite est séparé de la solution de chlorure de sodium par décantation et mis en suspension dans une solution de carbonate de soude à raison de 13kg.,5 de ce sel dans 200l. d'eau. Ce liquide est placé de préférence dans un scrubber muni à plusieurs endroits de plaques horizontales, percées de nombreux petits trous sur lesquels reposent des tubes recouverts d'une sorte de champignon formant fermeture hydraulique, analogue aux colonnes à distillation et à rectification des alcools. Le mélange absorbant contenu dans un cylindre à agitateur, s'écoule régulièrement ou par intermittence, dans le scrubber, arrive sur les tubes, tombe d'un compartiment dans l'autre pour s'écouler par le bas de l'appareil. Il rencontre dans son écoulement le gaz qui circule en sens inverse et qui lui abandonne ses composés cyanés. La solution de ferrocyanure est évaporée à sec et par redissolution on la sépare aisément des produits goudronneux et autres impuretés qui l'accompagnent.

M. Charles Hunt, au Congrès anglais du Gaz de 1896, parlant du procédé de M. Fowlis, dit qu'il fournit une solution de ferrocyanure qui, évaporée et soumise à la cristallisation, donne 75 % de ce sel. Il faut convenir que c'est déjà là un résultat fort appréciable mettant bien en relief l'avantage qu'on peut retirer de l'extraction directe du cyanogène du gaz.

Le procédé Claus et Domeier (1895-1896) n'est qu'une modification du précédent. La matière absorbante employée par ces auteurs est obtenue en fondant un mélange de fer ou d'oxyde de fer, de sulfate alcalin et de charbon. On obtient ainsi une masse gris noirâtre, peu soluble, représentant une combinaison du fer et du métal alcalin $Fe^2Na^2S^3$. Cette masse pulvérisée et mise en suspension dans l'eau est placée dans une série de laveurs, que traverse le gaz préalablement débarrassé de l'ammoniaque. Il se forme dans ces conditions du ferrocyanure et du sulfocyanure de sodium. La formation de ce dernier sel semble être peu favorable à ce procédé.

M. Schröder a proposé également de recueillir les composés cyanés dans les eaux ammoniacales. L'eau servant à l'absorption est additionnée de chlorure ferreux. L'ammoniaque du gaz arrivant dans cette solution détermine la précipitation d'oxyde de fer $Fe(OH)^2$ avec formation de chlorhydrate d'ammoniaque. L'hydrogène sulfuré transforme à son tour l'hydrate d'oxyde de fer en sulfure de fer qui reste suspendu dans les eaux d'absorption avec de l'oxyde de fer; le cyanure d'ammonium du gaz viendrait ensuite les dissoudre pour former du ferrocyanure d'ammonium. Le liquide est soumis à la distillation en présence d'un lait de chaux pour récupérer l'ammoniaque tandis qu'il se forme du ferrocyanure de calcium peu soluble, qui se précipite en partie. Quant à celui resté en solution, on le précipite en y faisant passer un courant de gaz débarrassé d'ammoniaque et de cyanogène : l'acide carbonique détermine la précipitation de la chaux; on peut également utiliser une solution de perchlorure de fer qui précipite du bleu de Prusse. Le précipité de ferrocyanure de calcium, de bleu de Prusse et de carbonate de chaux est ensuite traité à l'ébullition par la potasse ou le carbonate de potasse, il se forme du ferrocyanure de potassium qui reste en solution et qu'on sépare par filtration du carbonate de chaux insoluble.

Le procédé de M. Teechmann (1899) est encore basé sur des réactions analogues. Son auteur préconise l'emploi du sulfate de fer au lieu du chlorure, et celui des solutions zinciques. En introduisant dans les laveurs une solution de sulfate de fer, ce sel se trouve de suite transformé par l'hydrogène sulfuré et l'ammoniaque en sulfure de fer et sulfate d'ammoniaque. Le cyanure d'ammonium agit ensuite sur le sulfure de fer, pour donner naissance à du ferrocyanure d'ammonium.

La majeure partie du cyanogène passe ainsi en solution, tandis qu'une petite proportion reste insoluble à l'état de cyanure de fer. Le sulfure de fer se dissout au fur et à mesure que le cyanure d'ammonium est absorbé et l'on peut par des additions répétées de sulfate de fer arriver à obtenir des solutions de ferrocyanure d'ammonium à pourcentage élevé. L'appareil absorbeur peut s'intercaler entre l'appareil qui sert à séparer les goudrons et les absorbeurs à ammoniaque.

Pour terminer avec ce genre de procédés nous citerons celui indiqué par M. Lewis (*Moniteur industriel* 1897, 26 et 27) et basé également sur l'affinité du cyanogène ou de l'acide cyanhydrique pour le sulfure de fer, maintenu en suspension dans une solution alcaline; opération qui a pour résultat de donner un ferrocyanure.

En pratique, M. Lewis recommande le mode opératoire suivant :

Le sulfure de fer est obtenu par précipitation d'un sel de fer, à l'aide d'un liquide préparé avec les gaz perdus d'une installation pour le traitement de l'ammoniaque. Il est maintenu en suspension dans un laveur de forme spéciale, contenant une solution alcaline, renfermant un excès de fer soluble. Le laveur est construit de manière à permettre le contact intime du gaz avec le fer en suspension, et à éviter la formation d'un ferrocyanure

Digitized by Google

$K^7Fe(CAz)^{12}$ moins stable. On doit autant que possible éliminer l'ammoniaque du gaz avant l'entrée de celui-ci dans le laveur, les acides des sels ammoniacaux fixés, tels que le chlorhydrate d'ammoniaque formant avec l'alcali un chlorure alcalin qui souille le produit obtenu.

Théoriquement, et si on opère avec un soin et avec un système de laveur efficaces, la réaction doit être :

$$2CO^3K^2 + FeS + (CAzH)^6 = K^4Fe(CAz)^6 + H^2S + 2CO^2 + 2H^2O$$

Mais en réalité il se produit, comme le fait remarquer M. LEWIS, des interactions compliquées et mal définies. C'est d'ailleurs le défaut inhérent à tous les procédés que nous venons de passer successivement en revue, et leur parfaite réalisation dépend d'une foule de circonstances d'ordre chimique, autant que mécanique ou physique, qui viennent modifier considérablement les résultats, et ceux-ci, si l'on n'opère pas avec de grands soins et de grandes précautions, sont souvent loin d'être satisfaisants. De plus ces procédés présentent encore le grave inconvénient de ne donner la plupart du temps que des solutions diluées, dont les frais de traitement ultérieur sont très élevés. Ce sont d'ailleurs les raisons pour lesquelles ils n'ont jamais reçu que des applications très restreintes.

Tout différents sont les procédés imaginés, il y a quelques années, par M. le Dr Julius BUEB. Ces procédés, actuellement exploités par la DEUTSCHE CONTINENTAL GAS GESELLCHAFT à Dessau, ont jusqu'à présent fourni des résultats éminemment favorables qui permettent d'augurer pour eux, un véritable avenir industriel.

Nous insisterons donc un peu plus longuement étant donnée l'actualité du sujet et aussi parce que c'est, de toutes les méthodes d'extraction directe du cyanogène du gaz, à peu près la seule qui mérite sérieusement de retenir l'attention.

En réalité, les réactions utilisées par M. le Dr BUEB sont à peu de chose près celles qui sont mentionnées dans les procédés KNUBLAUCH et autres, mais avec cette différence qu'au lieu de chercher, comme ses prédécesseurs, à produire un ferrocyanure soluble, M. BUEB recherche la formation d'un composé insoluble.

En principe, le procédé de M. BUEB consiste essentiellement à amener le gaz préalablement débarrassé des goudrons, en contact intime avec une solution saturée de sulfate de fer. L'ammoniaque du gaz jouant le rôle des alcalis employés dans les autres procédés, il se forme un composé de fer de cyanogène et d'ammonium qui se sépare sous forme d'une boue légère insoluble.

En pratique l'opération a lieu dans un appareil spécial imaginé par M. BUEB lui-même et construit sur le même principe que les laveurs « Standard » à ammoniaque, mais avec cette différence que le liquide de lavage au lieu de couler automatiquement dans l'appareil, passe à intervalles déterminés d'une chambre à l'autre, au moyen d'une pompe adjointe au laveur. La solution de sulfate de fer préalablement préparée dans un mélangeur particulier est pompée dans la dernière des quatre chambres, puis de celle-ci dans le compartiment précédent et ainsi de suite jusqu'à la première chambre. Les boues cyanogénées obtenues dans le premier compartiment du laveur sont rassemblées dans un réservoir en fer forgé ou dans une cuve spéciale, pour être ensuite mises dans des récipients convenables si elles sont destinées à être vendues telles quelles, ou reprises ultérieurement pour être traitées à l'usine même par des procédés que nous étudierons plus loin. Les trois premiers compartiments sont munis de disques tournants analogues à ceux des laveurs « Standard » tandis que dans le 4e se trouve un agitateur, qui a pour but d'éviter l'épaississement qui se produit dans cette chambre. Comme les boues cyanogénées ainsi obtenues contiennent de notables proportions d'ammoniaque, on peut, surtout si l'usine possède une installation spéciale en vue de l'extraction de ce produit, les traiter pour l'en retirer.

A cet effet, les boues sont portées à l'ébullition dans des chaudières à agitateur, chauffées à l'aide de la vapeur directe. Le gaz qui se dégage passe dans un réfrigérant où l'ammoniaque se condense, tandis que les vapeurs sulfurées sont dirigées dans un épurateur. Le résidu est soumis à l'action d'un filtre-presse pour séparer la solution de sulfate d'ammoniaque du produit cyanogéné insoluble. Celui-ci se présente sous forme d'une masse bleue contenant environ 30 % de bleu de Prusse (44 % de ferrocyanure de potassium et 4 % d'ammoniaque); il est mis en tonneaux ou en sacs et vendu tel quel.

Dans deux communications faites successivement aux Congrès annuels de l'Industrie allemande du Gaz (Cassel 1899 — Mainz 1901) M. BUEB donne en outre les quelques détails suivants sur la réalisation de son procédé :

La solution concentrée de sulfate de fer introduite dans le dernier compartiment doit marquer environ 20° B (c'est-à-dire contenir 28 % $FeSO^4 + 7H^2O$). Dans ce compartiment, qui est celui de la sortie du gaz, ce dernier ne contient que des traces de cyanogène,

Digitized by Google

mais renferme de l'ammoniaque et de l'hydrogène sulfuré, qui transforment complètement, en six à dix heures, le sulfate de fer, en sulfure de fer et sulfate d'ammoniaque :

$$FeSO^4 + H^2S + 2AzH^3 = FeS + (AzH^4)^2SO^4.$$

En arrivant dans les autres compartiments cette solution de sulfate d'ammoniaque, tenant en suspension du sulfure de fer, rencontre du gaz de plus en plus riche en cyanogène et en ammoniaque : ces deux corps réagissant sur le sulfure de fer, forment avec lui un sel double insoluble $(AzH^4)^2Fe(CAz)^6$, tandis que l'hydrogène sulfuré est mis en liberté, entraîné hors du laveur ou reste en partie dans le produit de la réaction sous forme de sulfure d'ammonium. Cette réaction se termine complètement dans le premier compartiment du laveur.

On peut d'ailleurs suivre la réaction dans les diverses phases par la coloration de la matière absorbante. Dans le dernier compartiment qui contient la solution de sulfate de fer, le liquide est noir foncé, il s'éclaircit peu à peu dans les autres pour devenir jaune dans le 1er. La boue cyanogénée qui résulte de cette opération contient une quantité de cyanogène équivalente à 18-20 % de ferrocyanure de potassium $K^4Fe(CAz)^6 + 3H^2O$ et à 12,2 à 13,5 % de bleu de Prusse, en même temps que 6 à 7 % d'ammoniaque, quantité représentant à peu près le 1/3 de celle obtenue dans les usines à gaz.

S'il existe un peu de sel double en solution, on peut l'amener à l'état insoluble, par une simple cuisson, et sans addition d'aucun réactif. Le rendement par ce procédé est de 95 % du cyanogène, mais les résultats, dit M. Bueb, dépendent essentiellement de la nature des houilles employées. Les charbons anglais sont, dit-il, ceux qui fournissent le plus de cyanogène; ils donnent par mètre cube de gaz 7,4gr. de ferrocyanure de potassium $FeK^4(CAz^6) + 3H^2O$. Dans une usine où l'on emploie un mélange de houilles anglaise et de la Haute-Silésie on en extrait 3 à 5gr. par m³ de gaz. Dans une autre usine, faisant usage d'un mélange de charbons anglais et de Westphalie, le rendement atteint 5 à 6gr.. Les houilles de Saxe donnent 4 à 5gr. celles du Nord de la France 4 à 5gr. celles de l'Est 4gr.. En général le maximum est de 8gr. et le minimum 3gr.5.

Le procédé de M. Bueb permet en outre une élimination très facile de l'hydrogène sulfuré. Le cyanogène jouissant en effet de la propriété de décomposer le sulfure de fer récemment formé, en mettant l'hydrogène sulfuré en liberté, il est évident, comme le fait remarquer M. Bueb, que cette propriété contrariait singulièrement l'absorption de l'hydrogène sulfuré par la masse épurante qui doit, d'après les anciens procédés, jouer le double rôle d'absorbant du cyanogène et de l'hydrogène sulfuré.

M. Bueb a en outre observé, que sa méthode donne un rendement d'autant plus favorable que le gaz est plus chaud. Partant de cette observation, il conseille, au lieu de disposer les réfrigérants placés jusqu'alors avant les séparateurs du cyanogène, de les mettre à la suite de ceux-ci, c'est-à-dire, entre eux et les scrubbers. De cette façon, il reste moins d'ammoniaque dans l'appareil absorbeur et le rendement en produits cyanés se trouve encore augmenté de ce fait. Un autre avantage inhérent à ce nouveau dispositif est qu'à la température élevée où se trouve le gaz, les dernières traces de goudron et de naphtaline sont plus facilement enlevées, et dans ce but, M. Bueb dispose avant le récipient d'absorption du cyanogène et directement relié avec lui, un autre récipient rempli d'huile. Celle-ci se trouvant échauffée par le passage du gaz, absorbe plus facilement une quantité plus élevée de goudrons et de naphtaline.

Les procédés de M. le Dr Bueb marquent un véritable progrès dans l'extraction du cyanogène du gaz, à ne considérer que les résultats obtenus : ainsi, tandis que par voie sèche, on n'arrivait dans des opérations bien conduites, à retenir que 50-60 % du cyanogène, le rendement est presque quantitatif par cette nouvelle méthode. De plus, ils permettent de récupérer le cyanogène sous une forme très pratique puisqu'on obtient des produits suffisamment concentrés pour pouvoir supporter les frais de transport, si l'industriel gazier ne veut pas ou ne peut pas se livrer à leur transformation ultérieure en cyanure.

M. le Dr A. Smits, d'Amsterdam, sans cependant avoir eu auparavant connaissance des travaux de M. Bueb, confirme d'ailleurs, dans une intéressante communication au Congrès international de l'Industrie du Gaz de 1901, par ses expériences personnelles faites à l'Usine à gaz d'Amsterdam, d'après un procédé à peu près identique à celui de M. Bueb les résultats obtenus par ce dernier à Dessau.

M. le Dr Smits expose ainsi les motifs qui l'ont déterminé à opérer l'absorption de l'acide cyanhydrique en présence de l'ammoniaque, au lieu de mettre le gaz préalablement débarrassé de ce produit, en contact avec une solution de carbonate de potasse, contenant un sel ferreux en suspension :

« Il est singulier qu'on ait généralement considéré l'absence de l'ammoniaque comme condition indispensable d'une bonne absorption de l'acide cyanhydrique.

Je suppose qu'on a été induit en erreur par le phénomène suivant : lorsque le gaz

Digitized by Google

d'éclairage, entrant en contact avec le liquide absorbant, contient de l'ammoniaque, on trouve après analyse, moins de prussiate jaune de potasse, dans le liquide clarifié, mais après avoir analysé encore le précipité noir qui se forme toujours pendant l'absorption, on démontre facilement que ce précipité contient une quantité de cyanogène, qui est proportionnelle à la quantité d'ammoniaque que contenait le gaz d'où il résulte que la quantité totale d'acide cyanhydrique absorbée est dans ce cas plus grande. On obtient de cette manière une quantité d'acide cyanhydrique qui se serait perdue pendant l'absorption dans l'appareil à ammoniaque.

Or la présence de l'ammoniaque favorise la formation d'un cyanure insoluble, et c'est pourquoi on trouve moins de prussiate jaune dans le liquide en présence de l'ammoniaque. — Voilà les motifs qui m'ont forcé à supposer que l'endroit où l'on absorbait l'acide cyanhydrique était mal choisi. »

Partant de ces considérations, M. SMITS a cherché à absorber l'acide cyanhydrique par une solution de sulfate ferreux, à la sortie d'un appareil où le gaz contient encore de grandes quantités d'ammoniaque et, comme M. BUEB, il a pu constater qu'ainsi le rendement était quantitatif.

Ainsi qu'on peut s'en rendre compte, le problème de l'extraction directe du cyanogène du gaz d'éclairage se trouverait donc résolu d'une façon aussi simple qu'avantageuse, puisqu'elle permet d'extraire ce corps en presque totalité et sous une forme réellement pratique.

B) EXTRACTION DES COMPOSÉS CYANÉS DES EAUX AMMONIACALES.

Les eaux ammoniacales renferment, comme nous l'avons vu, une certaine proportion de cyanogène sous forme de ferrocyanure et de sulfocyanure d'ammonium. La quantité de ferrocyanure d'ammonium varie en moyenne de 150 à 180$^{gr.}$ (calculé en bleu de Prusse) par tonne de houille. Quant au sulfocyanure, la proportion en est très variable, et dépend essentiellement de la durée de l'emmagasinage que les eaux ont subi. C'est ainsi que M. LEWIS a trouvé à des intervalles d'un mois, dans la même eau ammoniacale, 1,76; 3,5, et 4$^{gr.}$ de sulfocyanure. On admet qu'en moyenne une tonne d'eau du gaz épuisée, c'est-à-dire ayant subi la distillation de l'ammoniaque, peut fournir 6$^{kg.}$ de sulfocyanure.

Primitivement, la récupération des composés cyanés dans les eaux ammoniacales se faisait de la façon suivante : Les eaux du gaz, après avoir été distillées en présence de la chaux, pour récupérer l'ammoniaque, étaient abandonnées au repos, soutirées, et à la liqueur claire, on ajoutait quantités égales de sulfate de cuivre et de sulfate de fer : on formait ainsi du sulfocyanure de cuivre que l'on décomposait ensuite par le sulfure d'ammonium pour obtenir du sulfocyanure d'ammonium (Procédé SPENCE).

Plus tard on remplaça le sulfure d'ammonium par le sulfure de baryum.

M. PENDRIÉ (1888) extrait les composés cyanés des eaux ammoniacales sous forme de bleu de Prusse. Les résidus de la distillation de l'ammoniaque sont décantés après repos, on les additionne d'acide sulfurique ordinaire jusqu'à réaction acide, opération qui a pour but d'éliminer l'hydrogène sulfuré. On laisse reposer 24$^{h.}$ pendant lesquelles le soufre et le sulfate de chaux se déposent. Après décantation, on additionne le liquide clair d'une quantité convenable d'un sel ferrique : le bleu de Prusse se précipite. On peut le transformer en ferrocyanure de potassium après l'avoir séparé par décantation, en le laissant plusieurs jours en contact avec une lessive de potasse caustique ou de carbonate de potasse.

M. BOWER (1895) recommande de précipiter les ferrocyanure et sulfocyanure à l'aide d'un sel de cuivre qui forme des composés insolubles. Le mélange des deux sels est ensuite traité par le fer, qui donne d'une part du ferrocyanure de fer insoluble et du sulfocyanure de fer soluble. En principe, le procédé se réalise de la façon suivante :

Les eaux ammoniacales sont, avant la distillation, traitées par du fer magnétique, soit seul, soit additionné d'un sel de fer, en quantité suffisante pour amener tout le cyanogène à l'état de ferrocyanure et de sulfocyanure de fer.

La liqueur est ensuite distillée en présence d'un excès de chaux vive, dans une chaudière à agitateur. Les eaux résiduelles contenant du ferrocyanure et du sulfocyanure de calcium sont traitées par une solution de chlorure cuivreux en quantité suffisante pour précipiter la totalité des composés cyanés à l'état de sels insolubles.

Le précipité est recueilli, lavé, et traité encore humide par du fer finement divisé. Le fer se substitue au cuivre, donne du ferrocyanure insoluble et du sulfocyanure soluble. On les sépare par filtration.

Le ferrocyanure de fer est ensuite traité à l'ébullition par un alcali pour obtenir un ferrocyanure alcalin soluble, qu'on purifie par cristallisation. Quant à la solution de sulfocyanure on la concentre et on la soumet à la cristallisation.

Un peu différent est le procédé de MM. LEWIS et CRIPPS (1896). La technique de ce procédé est la suivante : Après distillation de l'ammoniaque par la méthode ordinaire, le

Digitized by Google

liquide résiduel contenant le ferrocyanure et le sulfocyanure de calcium, et coulant des alambics, tombe dans un réservoir à aspiration où une pompe le reprend pour l'élever au sommet d'une tour remplie de morceaux de coke ou de brique. A travers ces matériaux il filtre et rencontre circulant en sens inverse, un courant d'acide sulfureux et d'acide carbonique. Ce mélange gazeux est obtenu en faisant passer les gaz perdus d'une distillation d'ammoniaque à travers un foyer qui en brûle l'hydrogène sulfuré et le transforme en acide sulfureux. Sous l'action de ce courant gazeux, le liquide primitivement alcalin, se neutralise et devient acide; en sortant de cette tour, la solution acide s'écoule dans un grand réservoir divisé en deux compartiments d'inégale grandeur. La solution arrive dans le plus grand, elle y est traitée par une liqueur contenant des sels ferreux et ferriques, qui précipitent le ferrocyanure sous forme de bleu de Prusse. Le liquide passe alternativement d'un compartiment dans l'autre laissant au précipité le temps de se déposer. Le liquide surnageant passe ensuite dans un réservoir spécial pour y être traité en vue de la récupération des sulfocyanures.

Dans ce but, on y ajoute une solution de sulfate de cuivre, il se dépose du sulfocyanure cuivreux blanc insoluble.

$$Ca(CAzS)^2 + SO^3H^2 + 2SO^4Cu + H^2O = Cu^2(CAzS)^2 + CaSO^4 + 2SO^4H^2.$$

Le traitement préalable par l'acide sulfureux est absolument nécessaire, sinon il se formerait du sulfocyanure noir de cuivre, partiellement soluble.

Le précipité de sulfocyanure cuivreux est séparé par décantation et lavé. On le traite par une solution de sulfhydrate alcalin qui donne naissance à du sulfocyanure alcalin et à du sulfure de cuivre insoluble. Le sulfhydrate alcalin est également obtenu en utilisant les gaz perdus d'une distillation d'ammoniaque. Le sulfure de cuive, exposé à l'air, puis traité par un acide, régénère le sel de cuivre employé à la précipitation.

C) Extraction des composés cyanés des masses d'épuration du gaz.

Les masses d'épuration du gaz constituent dans les usines où l'on ne pratique pas l'extraction directe des composés cyanés (et c'est le plus grand nombre) une source importante de ces produits. Ces masses retiennent, comme nous l'avons dit, la majeure partie du cyanogène formé pendant la fabrication du gaz, ainsi que l'hydrogène sulfuré.

La composition des mélanges épurateurs varie suivant les usines et les pays. En général, on emploie encore les mélanges de chaux et de sulfate ferreux, ou d'oxyde de fer. En Allemagne et en Belgique on fait grand usage de masses épurantes entièrement composées d'oxydes de fer artificiels, surtout de l'oxyde brun limoneux plus connu sous le nom de limonite.

Ces matières dans les épurateurs, par suite du passage du gaz, se transforment en sulfure de fer, soufre, ferrocyanure ferreux, sulfocyanure de fer, etc. Il arrive nécessairement un moment où elles deviennent inactives. On procède alors à leur revivification en les étalant sur des aires planes où on les remue constamment à la pelle. L'oxygène de l'air transforme le sulfure de fer en oxyde de fer et soufre, et le ferrocyanure ferreux en bleu de Prusse. La revivification peut être pratiquée plusieurs fois sur un même mélange, mais à la longue, la majeure partie de l'oxyde de fer finit par se transformer en bleu de Prusse ce que l'on reconnaît à la couleur bleu verdâtre de la masse, et le soufre s'y accumule en telle quantité (30-40 %) que le mélange n'exerce plus son action épurante. On dit alors que les masses sont épuisées, et c'est dans cet état qu'elles sont vendues ou traitées sur place en vue d'en extraire les produits cyanogénés et le soufre qu'elles contiennent.

Leur composition est naturellement variable suivant une foule de circonstances: nature des houilles distillées, genre de distillation, constitution du mélange épurant, façon dont a été conduite la revivification.

D'après M. Esop, leur teneur en ferrocyanure de potassium est de 3,02 à 4,58 %. L'acide sulfocyanique oscille entre 0,39 et 4,25 % et l'ammoniaque entre 0,39 et 4,38 %. Le tableau suivant donne l'analyse de quelques masses d'épuration épuisées.

Désignation	Soufre %	Bleu de Prusse %	Sulfocyanure d'ammonium %	Ammoniaque %
1) Mélange Laming après 8 revivifications.....	33,50	11,12	14,08	—
2) Lux Masse	40,75	3,08	5,14	2,23
3) Oxyde de fer naturel.....	30,51	6,30	4,08	0,41
4) —	30,03	8,62	2,12	1,30

Digitized by Google

Primitivement les masses épuisées étaient considérées comme des résidus encombrants mais l'industrie a fini par savoir en tirer parti et actuellement, on les traite en vue d'en extraire du soufre, du sulfate d'ammoniaque et des produits cyanés.

C'est à M. GAUTHIER-BOUCHARD que revient l'idée d'utiliser les masses épurantes à la fabrication du prussiate de potasse. Son procédé, installé dans une usine d'Aubervilliers, fonctionnait de la manière suivante :

Les masses étaient d'abord soumises à une lixiviation à l'eau froide pour éliminer tous les sels solubles (sels ammoniacaux et sulfocyanure de fer). Le résidu insoluble était mélangé intimement avec de la chaux hydratée, dans la proportion de 30kg. de chaux par m³ ou 1600kg. de matières lavées. On y ajoutait de l'eau et on soumettait la masse à un brassage énergique. Après un repos de quelques heures ce mélange était de nouveau soumis à une lixiviation à l'eau froide dans un appareil méthodique. Le résidu de ce lavage était abandonné à l'air pendant trois ou quatre mois et lessivé ensuite à nouveau. Les eaux de lavage contenaient ainsi les ferrocyanures à l'état de sel de chaux. Les premières eaux plus concentrées étaient traitées par le carbonate de potasse qui déterminait la formation de carbonate de chaux insoluble et de ferrocyanure de potassium restant en solution. Celle-ci était décantée, évaporée et soumise à la cristallisation. Les dernières eaux, trop faibles pour qu'on puisse avantageusement les traiter, étaient additionnées de protosulfate de fer qui, de la même façon, précipitait du ferrocyanure ferreux blanc, se transformant en bleu de Prusse au contact de l'air.

Dans son usine d'Aubervilliers, M. GAUTHIER-BOUCHARD parvint, par cette méthode, à extraire des 1500m.³ de vieilles matières d'épuration livrées par la COMPAGNIE PARISIENNE DU GAZ 22.500kg. de bleu de Prusse, soit en moyenne 25kg. par m³. Le ferrocyanure de potassium produit par le procédé de M. GAUTHIER-BOUCHARD, revenait à 275fr. les 100kg.. Cependant, la plupart des auteurs de l'époque, tout en reconnaissant les mérites réels de ce procédé, s'accordaient à lui préférer pour la production du prussiate jaune, celui de la calcination des matières organiques azotées, malgré son empirisme et ses imperfections.

Actuellement, le procédé de M. GAUTHIER-BOUCHARD, modifié, fonctionne encore aux usines ARNOULD, à Saint-Ouen-l'Aumône, près Pontoise, où il a été établi en 1875.

Cette usine, fondée en 1869, a pu, grâce à la haute valeur scientifique de son fondateur M. ARNOULD établir d'une façon vraiment industrielle la fabrication des prussiates. Par suite d'une entente avec la COMPAGNIE PARISIENNE DU GAZ la maison ARNOULD est l'unique acheteur des matières épurantes épuisées de cette Société, elle se trouve être actuellement la seule maison produisant en France les prussiates par ce procédé.

Pour donner un aperçu du développement industriel de cette fabrication nous indiquons ci-dessous la quantité de prussiates produite par les usines ARNOULD.

En 1880	142 tonnes.
— 1889	233 —
— 1899	943 —

D'ailleurs, la plupart des procédés imaginés depuis, ne sont que des dérivatifs du procédé GAUTHIER-BOUCHARD. Les perfectionnements apportés ont surtout trait au lessivage et à la transformation en ferrocyanure de potassium.

Les procédés employés actuellement diffèrent très peu les uns des autres, on peut néanmoins les diviser en deux groupes :

Dans les premiers, on fait préalablement subir aux masses épuisées un traitement par le sulfure de carbone, en vue d'en extraire le soufre qu'elles contiennent en fortes proportions.

Dans les seconds, on s'occupe immédiatement de la récupération des composés cyanés. Ce sont ceux qui sont les plus employés, et nous allons les étudier en premier lieu.

Leur réalisation comprend trois opérations principales :

1° Lixiviation des masses et récupération de l'ammoniaque ;

2° Transformation des ferrocyanures insolubles en ferrocyanure soluble (de calcium ou de sodium) ;

3° Transformation du ferrocyanure de calcium ou de sodium en ferrocyanure de potassium.

1° *Lixiviation*. — Elle a pour but d'éliminer les sels solubles; sulfocyanure de fer, d'ammonium, sulfates d'ammoniaque et de fer. Cette opération s'effectue dans des caisses filtrantes, disposées ordinairement au nombre de huit sur un chantier. Ces cuves peuvent être en fer ou en bois, elles ont 2m. de longueur, autant de largeur, et 90cm. de hauteur, et contiennent environ 2.500 à 3.000kg. de masses. Elles sont munies d'un faux fond constitué par un châssis en bois, disposé sur un assemblage de poutres. Ce châssis est recouvert d'une couche de ramilles de bois ou de paille de 10cm. d'épaisseur, recouverte elle-même d'un

Digitized by Google

tissu filtrant de coton ou de jute. Le faux fond est pourvu d'un robinet qui permet d'évacuer les liquides dans une rigole ordinairement en bois, quelquefois en ciment. Cette rigole communique par des ouvertures que l'on peut fermer à l'aide de tampons, avec trois citernes réservoirs (A. B. C. *fig.* 2).

La lixiviation a lieu de la manière suivante : les masses sont chargées à la pelle dans les cuves, puis, on fait arriver de l'eau sur la cuve n° 1, de manière à recouvrir la charge de quelques millimètres. On laisse en contact de 12 à 24h., après quoi on fait écouler le liquide du faux fond dans la rigole, et de celle-ci dans la citerne A. Il y est repris par une pompe qui le déverse sur la cuve n° 2, tandis qu'on fait arriver de l'eau pure sur la cuve n° 1. On laisse encore en contact pendant 24h., puis on soutire la solution de la cuve n° 2, et on l'envoie à la citerne B d'où la pompe le refoule sur la cuve n° 3. On soutire ensuite le liquide de la cuve n° 1 dans la citerne A, et la pompe renvoie ce liquide sur la cuve n° 2, et ainsi de suite. A la fin de l'opération, les lessives fortes marquent 10-14° de B et contiennent environ 40gr. d'ammoniaque par litre. La pompe les reprend à la citerne C, pour les amener à un réservoir supérieur où elles seront ensuite

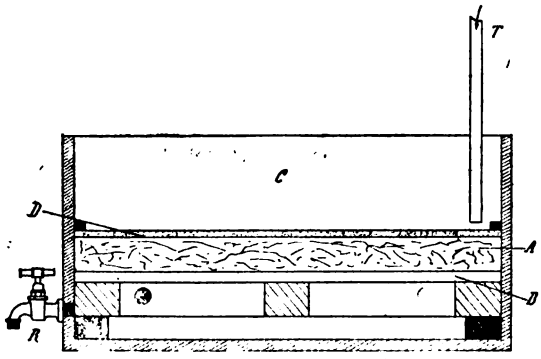


Fig. 1. — Cuve filtrante pour la lixiviation des masses d'épuration.

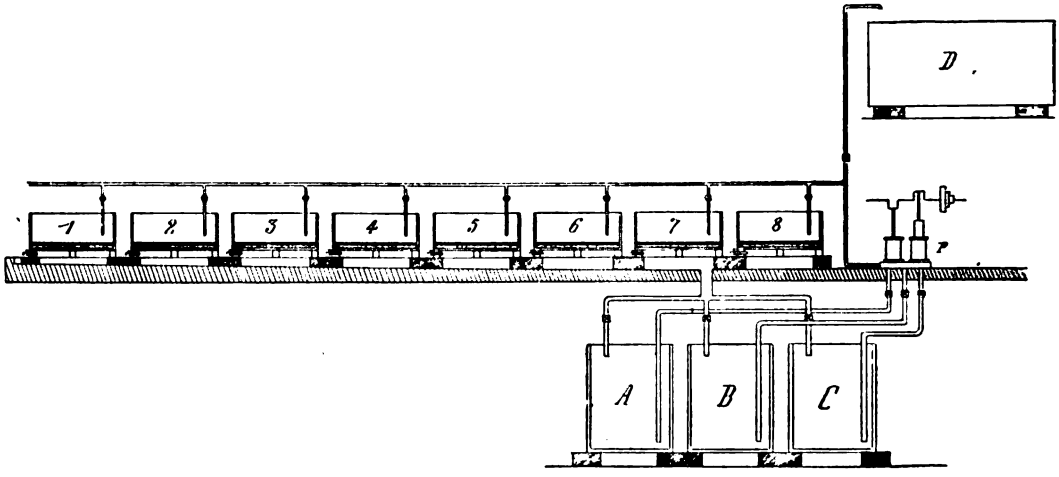


Fig. 2. — Schéma d'une batterie de lixiviation des masses d'épuration.

reprises pour être soumises à la distillation. — Après cette opération, il reste dans la solution distillée du sulfocyanure de calcium qu'on transforme ultérieurement en sulfocyanure de potassium.

2° *Transformation des ferrocyanures insolubles en ferrocyanures solubles.* — Cette opération peut se faire de deux façons :

1° Dans un appareil à agitateur du genre de celui représenté dans le dessin ci-contre ;

2° Dans des cuves filtrantes en tous points analogues à celles dont on s'est servi pour la première lixiviation des masses.

L'appareil à agitateur est une chaudière en fonte de 10mm. d'une capacité de 5 à 6.000lit. pouvant contenir 2 à 3.000kg. de masses. On commence par envoyer dans l'appareil des lessives diluées, puis, on charge 2 à 3.000kg. de masses, et on met l'agitateur en mouvement en même temps que l'on fait arriver de la vapeur. La bouillie s'écoule dans des filtres-presses, pour séparer la solution de ferrocyanure qui contient 20 à 50gr. de ferrocyanure exprimé en $K^4Fe(CAz)^6$.

La masse est d'abord pulvérisée à l'aide d'un broyeur, tamisée, mélangée avec de la chaux et de la soude, en proportions variables, suivant la composition des masses déterminée avec soin par une analyse préalable, puis, traitée dans la chaudière.

Le traitement à l'aide des cuves filtrantes est le suivant :

Digitized by Google

Les masses lixiviées sont abandonnées plusieurs jours dans les cuves pour leur permettre de s'égoutter. On les étale ensuite sur des aires planes en ciment ou en asphalte pour les faire sécher. La dessiccation est facilitée par des remuages fréquents à la pelle qui ont également pour but d'écraser les morceaux. Lorsque la masse est sèche, on la tamise et on la mélange intimement avec de la chaux éteinte en poudre en quantité soigneusement déterminée par une analyse préalable des masses. Le mélange est alors chargé dans des cuves filtrantes disposées comme celles de la première lixiviation, et au nombre de 8 à 10, et le mode de traitement est identique. On obtient au terme des opérations des lessives marquant 12-14° B, pouvant contenir de 120 à 140gr. de $FeK^4(CAz)^6 + 3\,H^2O$ par lit., tandis qu'avec l'appareil à agitateur les solutions obtenues ne contiennent que 40 à 50gr. de ce sel.

Précipitation des ferrocyanures. — Les lessives provenant du traitement par l'appareil à agitateur contiennent des ferrocyanures de calcium et de sodium, tandis que celles qui proviennent des caisses filtrantes contiennent du ferrocyanure de calcium $Ca^2Fe(CAz)^6$. Toutes deux contiennent aussi des sulfocyanures de calcium et d'ammonium. Le traitement qu'on leur fait subir a pour but de précipiter les ferrocyanures. Cette précipitation peut avoir lieu de trois manières :

1° A l'aide des sels de fer;

2° A l'aide des sels ammoniacaux;

3° A l'aide du chlorure de potassium.

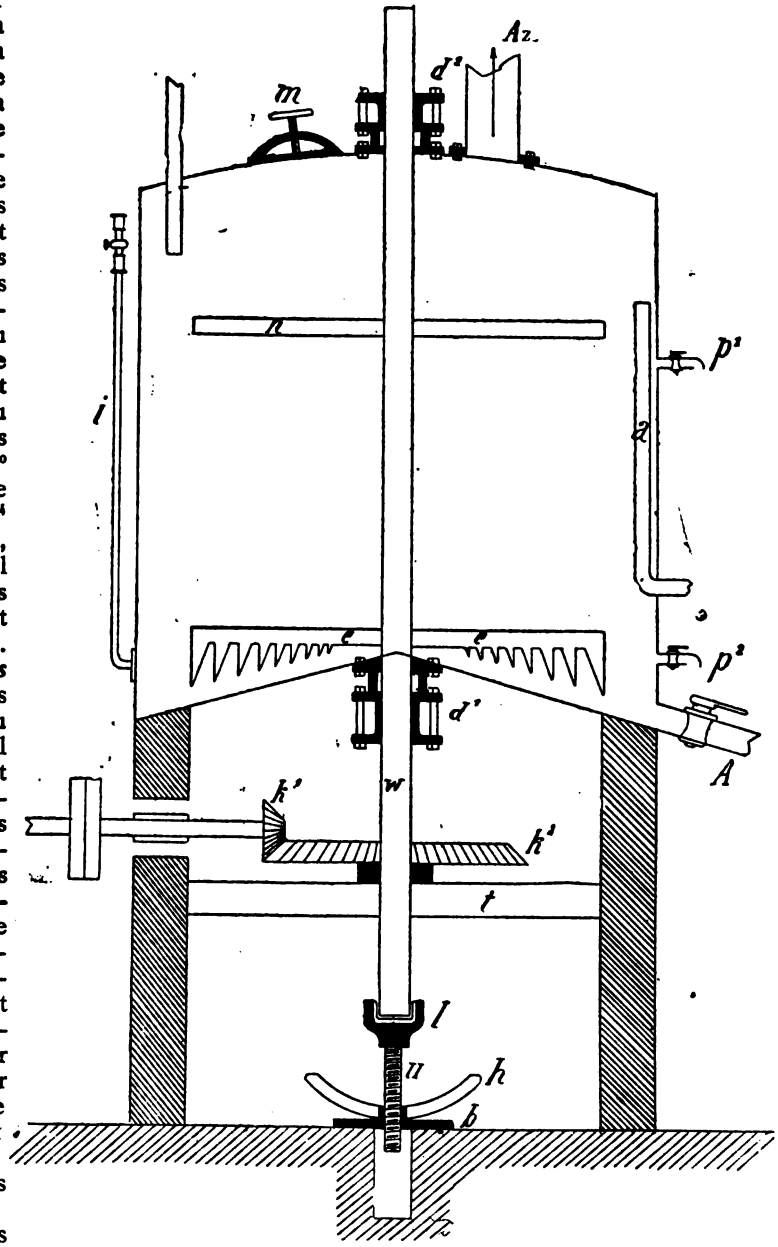


Fig. 3. — Appareil à agitateur pour la transformation des ferrocyanures insolubles en ferrocyanures solubles.

1° *Précipitation par les sels de fer.* — Elle consiste tout simplement à précipiter les ferrocyanures à l'état de bleu de Prusse. Si l'on traite des solutions ne contenant que du ferrocyanure de calcium, on les traite tout simplement par le chlorure ferreux ou ferrique, mais si au contraire les lessives renferment du ferrocyanure de sodium, on emploie le sulfate de fer.

Les solutions obtenues à l'aide des appareils à agitateur contiennent toujours des sulfures ; elles sont alcalines par suite de la présence d'ammoniaque libre. On commence par les aciduler dans une cuve spéciale, et on les laisse reposer quelque temps pour permettre au soufre de se séparer, puis, on décante, et le liquide clair est traité par le sel de fer.

Digitized by Google

On préfère généralement employer les sels ferreux en raison de leur meilleur marché. Le précipité est ensuite oxydé à l'air. La précipitation a lieu dans des cuves en bois ou en fer, on ajoute peu à peu la solution de fer en agitant et de temps en temps on s'assure par des prélèvements d'échantillons si la précipitation est complète. Ce résultat obtenu, on laisse reposer 24h., et on tire au clair. Le bleu de Prusse est ensuite soumis à l'action de filtres-presses, et transformé en ferrocyanure de potassium par les moyens ordinaires.

2° *Précipitation par les sels ammoniacaux.* — Ce procédé est basé sur l'insolubilité du sel double $Ca(AzH^4)Fe(CAz)^6$

$$CaFe(CAz)^6 + 2AzH^4Cl = Ca(AzH^4)Fe(CAz)^6 + CaCl^2$$

On n'emploie jamais le sel ammoniac en nature, mais on fait en sorte que ce sel puisse se produire en quantité suffisante lors de la précipitation, en s'efforçant d'obtenir des lessives contenant assez d'ammoniaque pour qu'il soit simplement nécessaire de les neutraliser par l'acide chlorhydrique. Il est bon, dans ce but, d'additionner les masses lessivées d'une petite quantité d'un mélange de matières non épuisées et de chaux qui fournit l'ammoniaque nécessaire à la réaction. L'opération a lieu dans un appareil à agitateur, maintenu constamment en marche. On ajoute de l'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide, et on chauffe à 80°. Le sel double se sépare sous forme d'une poudre blanche légèrement teintée en bleu. Quand on juge la précipitation terminée, on arrête l'agitateur, on laisse reposer, on tire au clair et on passe le précipité au filtre-presse. Le sel double n'étant pas complètement insoluble à 25° (il en reste 3gr.,75 par lit.), il est bon de précipiter les eaux-mères par un sel de fer à l'état de bleu de Prusse.

Le ferrocyanure double peut ensuite être traité, soit par la chaux dans un appareil à agitateur, et fournit ainsi du ferrocyanure de calcium pur, qu'on transforme ensuite en ferrocyanure de potassium, ou être traité directement par le carbonate de potasse en présence de la chaux.

3° *Précipitation par le chlorure de potassium.* — Cette opération est encore basée sur la formation d'un sel double peu soluble $CaK^2Fe(CAz)^6$.

$$CaFe(CAz)^6 + 2KCl = CaK^2Fe(CAz)^6 + CaCl^2.$$

La précipitation peut se faire, soit directement sur les solutions de ferrocyanure de calcium contenant au moins 100gr. $K^4Fe(CAz)^6$, soit sur ces mêmes solutions concentrées à 20-25° B. Elle a lieu à la température de 80° dans de petites chaudières à agitateur. On doit employer un excès de chlorure de potassium ajouté sous forme de cristaux. Le sel double $CaK^2Fe(CAz)^6$ se précipite sous forme d'une poudre légèrement jaunâtre qu'on sépare par décantation ou filtration. Cette poudre lavée à l'eau est ensuite traitée par le carbonate de potasse pour obtenir du prussiate jaune de potasse.

$$CaK^2Fe(CAz)^6 + CO^3K^2 = CO^3Ca + K^4Fe(CAz)^6.$$

Récupération des sulfocyanures. — Les eaux de la première lixiviation après distillation de l'ammoniaque contiennent du sulfocyanure de calcium. On peut les traiter, soit par un sel de soude ou de potasse, et obtenir ensuite par concentration et cristallisation, du sulfocyanure de sodium ou de potassium, ou les précipiter par un sel de cuivre et transformer le sulfocyanure de cuivre en sulfocyanure alcalin par traitement par le sulfure correspondant.

Quelques usines, avant de pratiquer l'extraction des composés cyanés, préfèrent récupérer, de suite, le soufre. Divers moyens peuvent être mis en œuvre à cet effet: on peut employer, soit le sulfure de carbone, soit l'huile de goudron. Dans d'autres usines, on extrait le soufre par fusion sous l'eau, dans des chaudières fermées, et sous une haute pression. Enfin, une usine de Marseille entraîne le soufre par la vapeur d'eau surchauffée. Le soufre extrait par ces diverses méthodes est toujours coloré en noir par des substances goudronneuses qui l'empêchent d'en faire un produit commercial. Aussi, cette extraction est-elle peu en usage, et les usines qui veulent tirer parti de ce corps, préfèrent soumettre les masses épuisées et traitées en vue de l'extraction du cyanogène, à la calcination dans des fours à étages du système Malétra, et utiliser l'acide sulfureux ainsi produit à la fabrication de l'acide sulfurique.

Diverses méthodes ont été, en outre, proposées pour l'extraction des composés cyanés des masses d'épuration, mais bien peu d'entre elles ont été appliquées à l'industrie. Nous allons néanmoins les passer en revue.

Valentin (Brevet anglais n° 3.908, 12 novembre 1874) conseille de lessiver les masses à l'eau pour éliminer les sels solubles, puis de traiter les résidus de cette lixiviation à l'ébullition, par du carbonate de chaux ou de magnésie, ou un mélange des deux. Il se forme ainsi des ferrocyanures de magnésium et de calcium qui restent en solution et qu'on précipite ensuite à l'état de bleu de Prusse.

Digitized by Google

HARCOURT (1875) traite d'abord les masses par l'acide sulfurique, le sulfate de fer et le sulfate d'ammoniaque se dissolvent, tandis que le soufre et le bleu de Prusse restent insolubles. Le bleu de Prusse est préparé à l'aide de l'ammoniaque et précipité de sa solution par un sel de fer.

Quant aux sulfocyanures, HARCOURT les transforme en sulfate d'ammoniaque par l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse. RUHEIM et ZIMMERMANN (Brevet allemand n° 29.884, 6 juillet 1883) opèrent de la manière suivante. Les masses débarrassées du soufre et des matières solubles sont pulvérisées, tamisées et mélangées avec de la chaux. Le mélange est chauffé en vase clos à une température comprise entre 40 et 100°, l'ammoniaque unie au ferrocyanogène distille, et on la recueille.

La solution du ferrocyanure de calcium obtenue est traitée de la manière connue pour être transformée en bleu de Prusse, ou évaporée et traitée par le chlorure de potassium pour former un cyanure double $CaK^2Fe(CAz)^6$ qu'on transforme ensuite en ferrocyanure de potassium par le carbonate de potasse, on peut lessiver directement le mélange de masses et de chaux et obtenir ainsi une solution ammoniacale de ferrocyanure de calcium qui traitée soigneusement et dans des conditions déterminées à chaud, abandonne un précipité de ferrocyanure de calcium et d'ammonium difficilement soluble dans l'eau. Ce dernier, traité en vase clos, par de la chaux, donne du ferrocyanure de calcium pur, tandis que l'ammoniaque distille. Le ferrocyanure de calcium est ensuite transformé en bleu de Prusse ou en prussiate jaune par les moyens ordinaires.

Le procédé de HEMPEL et STEINBERG (Brevet allemand n° 33.936 du 21 novembre 1884) consiste à épuiser d'abord les masses par l'eau chaude à 60° C. puis à les traiter à la température ordinaire par une solution ammoniacale à 10 °/₀ en quantité quatre à cinq fois supérieure à celle qui est nécessaire pour la transformation en ferrocyanure d'ammonium qui est ensuite transformé en bleu de Prusse ou en prussiate jaune.

Dans le procédé WOLFRUM (Brevet allemand n° 40.215 du 14 novembre 1886) les masses sont d'abord traitées par l'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique dilué. La solution acide ainsi obtenue est neutralisée par de l'oxyde de fer. Le sulfocyanure d'ammonium se trouve ainsi décomposé, ainsi que le ferrocyanure d'ammonium, il se forme du sulfate d'ammoniaque, tandis qu'il se précipite du bleu de Berlin, du soufre et de l'acide ferrocyanhydrique. Le soufre est extrait par le sulfure de carbone dans des appareils appropriés.

Le procédé de MM. DONATH et ORNSTEIN (Brevet allemand n° 110.097 du 29 mai 1898) est basé sur la propriété du bleu de Berlin de se dissoudre dans l'acide chlorhydrique concentré, pour se reprécipiter ensuite si on évapore cette solution ou si on l'abandonne à l'air. Les masses sont d'abord traitées par un acide fortement dilué de manière à dissoudre de l'oxyde de fer. Le résidu est séché et traité par l'acide chlorhydrique concentré. Le bleu de Berlin s'y dissout, en communiquant à la solution une légère coloration jaunâtre, on le précipite de cette solution par addition d'eau, il se sépare sous forme de précipité cristallin en petites aiguilles.

M. RICHTER (Brevet français n° 196.144, 1889) commence par chauffer les masses en vase clos dans lequel il envoie un jet de vapeur d'eau, l'ammoniaque dégagée est recueillie dans l'acide sulfurique. Le résidu est traité également en vase clos par l'acide chlorhydrique de manière à obtenir du perchlorure de fer. Le nouveau résidu de cette opération est ensuite mélangé à du carbonate de magnésie, et lessivé à l'eau, pour extraire le ferrocyanure de magnésium, qu'on transforme par les moyens ordinaires.

M. ESOP (*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1889) recommande de mettre les masses à digérer avec de l'eau puis de les passer au filtre-presse. Le résidu de cette opération est ensuite traité par la chaux et le sulfate de soude, mélange qui donne, paraît-il, de meilleurs résultats que la chaux seule.

M. MARASSE, de Berlin, transforme la totalité des ferrocyanures des masses épurantes en sulfocyanures (Brevet français n° 158.731, 22 novembre 1883). Après avoir lessivé les masses à l'eau, il les chauffe en vase clos, à une température supérieure à 100° et en présence d'un excès de chaux, déterminé d'après la quantité de ferrocyanure contenu dans les matières à traiter. Il se forme d'abord du ferrocyanure de calcium et du sulfure de calcium lequel réagit sur le ferrocyanure pour donner du sulfocyanure de calcium.

La décomposition d'après MARASSE serait complète (?). La solution de sulfocyanure de calcium est purifiée, et transformée en ferrocyanure par du fer à l'état divisé. On peut remplacer la chaux par la potasse ou la soude.

M. HOLBLING (*Zeitschrift für angewandte Chemie*, 1897) propose une méthode analogue consistant à transformer le bleu de Prusse des masses d'épuration en sulfocyanure de baryum par une simple cuisson des matières pendant plusieurs heures en présence d'un léger excès de sulfure de baryum (5 °/₀) ou seulement une demi-heure, avec un plus grand excès (10 à 15 °/₀) et sous une pression de trois atmosphères. La transformation est complète, dit M. HOLBLING. On filtre et on traite la solution de sulfocyanure de baryum obtenue par

Digitized by Google

un courant d'acide sulfureux, ou mieux d'acide carbonique, pour décomposer l'excès de sulfure de baryum, et le transformer dans le cas de l'acide sulfureux en thiosulfate de baryte et soufre, ou en carbonate de baryte, dans le cas de l'acide carbonique, qui étant insolubles, sont séparés par filtration.

M. Lewis recommande le procédé suivant : Après avoir débarrassé les masses épurantes du soufre qu'elles contiennent, on les fait bouillir avec un lait de chaux. La solution obtenue, contenant du ferrocyanure et du sulfocyanure de calcium, est traitée par l'acide sulfureux et une solution de sulfate ferroso-ferrique qui provoque la formation de bleu de Prusse. Celui-ci est séparé par filtration, et de la solution résiduelle, on extrait les sulfocyanures par un sel de cuivre, comme dans le traitement des eaux ammoniacales.

Nous signalons enfin comme dernier procédé de traitement des matières épurantes, en vue de l'extraction des composés cyanés celui, très original, de M. Mascow (Brevet français n° 301.916, 1901). M. Mascow utilise le pouvoir dissolvant de l'ammoniaque vis-à-vis des cyanures alcalins. Dans ce but il transforme les composés cyanés en cyanures alcalins solubles dans l'ammoniaque, tandis que les autres impuretés sont transformées en produits insolubles dans ce même dissolvant. Les masses sont séchées, puis mélangées avec l'une ou l'autre de ces matières ci-dessous : sodium, magnésium, aluminium, fer, zinc ou leurs oxydes ou leurs carbonates mélangés à du charbon ou à du carbure de calcium, ou même aux deux, on emploie l'une ou l'autre de ces matières suivant la composition des masses. Ainsi, si les masses sont riches en sulfocyanures, il faudra additionner le fer métallique, le charbon, ou le carbonate de potasse employé. Le mélange est ensuite chauffé à l'abri de l'air, ou dans un gaz inerte, à une température telle que le cyanogène se trouve transformé en cyanure alcalin, que l'on dissout ensuite dans l'ammoniaque, les impuretés restant à l'état insoluble.

Telle est, dans ses grandes lignes, cette industrie si intéressante de l'extraction des composés cyanés des produits de la fabrication du gaz d'éclairage.

L'état actuel de la question semble être entièrement favorable à l'extension des procédés mis en pratique, et tout particulièrement de ceux qui utilisent les masses épurantes épuisées.

Si l'on jette un rapide coup d'œil sur les statistiques, on remarque combien notre pays est en retard sur nos concurrents au point de vue de la production des composés cyanés et principalement du cyanure de potassium.

L'obtention de ferrocyanure extrait des matières épurantes peut nous permettre de tirer des conditions assez propices dans lesquelles on l'obtient et de sa facile transformation en cyanure, des avantages précieux pour lutter contre la concurrence étrangère, c'est donc à nos industriels de profiter de ces heureuses circonstances.

Le marché de ces produits est un peu encombré actuellement, mais la crise n'est que passagère et nous sommes au moment précis où il convient de semer pour récolter plus tard. Espérons donc que l'industrie française saura se placer au rang qui lui convient et louons d'avance tous les efforts qui seront tentés dans cette voie, fût-ce même au prix des plus grands sacrifices.

Paris, Novembre 1902.

CONCURRENCE DÉLOYALE

Nous recevons de source autorisée la communication suivante :

Le 2 mai 1901, le Dr Herbert Levinstein, manufacturier anglais, fils de M. Ivan Levinstein, le fabricant bien connu de Manchester, président de la *Society of Chemical Industry*, fit à Bradford une conférence sur la fabrication de l'indigo artificiel, et traita spécialement du mode de fabrication de l'indigo de la Badische Anilin und Sodafabrik, de Ludwigshafen s/Rhin. Cette conférence fut publiée par divers journaux anglais et il en ressortit clairement, pour la fabrique en question, que les documents qui avaient servi au Dr Levinstein, quoiqu'en grande partie anciens et incomplets, provenaient des installations et fabrications de Ludwigshafen. Il s'ensuivait en outre que ces documents, gardés absolument secrets, n'avaient pu être communiqués à des tiers que par des employés ou ouvriers infidèles, en ayant eu connaissance dans l'exercice de leurs fonctions. La Badische Anilin und Sodafabrik fit alors une enquête dans diverses directions, pour arriver à découvrir la trace des coupables, mais tout d'abord ces recherches furent vaines.

Au commencement de l'année 1902, La Badische Anilin und Sodafabrik entra en rapport, pour des raisons d'un tout autre ordre, avec un ancien fabricant, au courant des questions concernant les matières colorantes, et, dans le cours de la conversation, ce dernier raconta qu'il savait que souvent les procédés secrets étaient espionnés, et que des

Digitized by Google

personnes intéressées à les connaître entraient par la trahison d'employés ou d'ouvriers en possession de recettes tenus secrètes et en particulier de bons procédés de fabrication, qu'il y avait des agents qui se procuraient directement, par des contre-maîtres ou ouvriers, des recettes écrites, ainsi que des données exactes sur les quantités de matériaux à mettre en œuvre, les températures à observer, et autres détails pouvant intéresser la fabrication. Que ces agents travaillaient, soit sur commande ou bien colportaient les procédés obtenus comme nous venons de le dire. Que l'on pouvait, par leur intermédiaire, obtenir à bon compte les procédés les plus secrets et les plus importants. Que souvent des ouvriers, au courant de procédés particuliers, étaient engagés pour une période plus ou moins longue par des maisons étrangères, ce qui permettait à ces dernières de mettre immédiatement en pratique les procédés intéressants. Le fabricant en question déclara qu'il connaissait à Francfort s/M., de réputation tout au moins, une personnalité bien connue qui s'occupait de ce genre d'affaires, et il s'offrit à la voir et à savoir si elle n'avait pas été mêlée dans l'affaire de divulgation des procédés de la Badische Anilin und Sodafabrik.

C'est de cette façon que le fabricant en question se mit en rapport avec M. Jean-Guillaume Kumpf, de Francfort s/Mein, qui lui vendit, pour le prix de 300 M. (375 fr.) une notice avec le dessin des appareils, etc., le tout de sa propre main, comme devant être le procédé de fabrication de l'indigo de la Badische Anilin und Sodafabrik. Kumpf indiquait, en outre, que ces renseignements lui avaient été procurés par Martin Maier et Louis Herzog, tous deux ouvriers de la Badische. C'est sur ces données que la direction de cette dernière déposa une plainte devant la juridiction de Frankenthal et les trois personnes en question, Kumpf, Maier et Herzog furent arrêtées. Kumpf nia tout d'abord, puis avoua avoir suggéré la chose aux ouvriers, et ces derniers finirent par avouer à leur tour. Il ressortit d'un ensemble de faits que Kumpf avait procédé auprès des ouvriers par questions, qui lui avaient été posées à lui-même par des fabriques suisses. Néanmoins, il se donna comme victime d'un Dr König, de Karlsruhe, aujourd'hui décédé, avec lequel il avait eu anciennement, à Francfort s/M., un commerce de couleurs; que c'était sur sa demande qu'il avait agi et lui avait livré, pour en tirer parti, les communications des ouvriers de Ludwigshafen ; que sur la demande expresse de König, il avait communiqué le procédé de fabrication de l'indigo au Dr Bindschedler, anciennement directeur d'une fabrique de produits chimiques à Bâle, et que ce dernier avait payé à König la somme de 1.000 M. (1.250 fr.).

Au cours des débats, il fut prouvé que Kumpf, qui était lui-même un ancien ouvrier, et qui avait été employé dans la suite comme contre-maître dans plusieurs fabriques, se vouait, depuis de nombreuses années, à l'espionnage des secrets de fabrication et avait été condamné deux fois déjà pour semblable délit : une fois à six mois, l'autre à quatre mois de prison. Il ressortit, en outre, que Kumpf, avec un cynisme sans égal, séduisait, par des promesses mensongères de situations brillantes, des ouvriers honnêtes, leur assurant que la communication de secrets de fabrication était impunie et, de cette façon, en faisait les instruments de son honteux négoce. Afin de rassurer ceux qu'il séduisait ainsi, Kumpf se faisait donner leur parole d'honneur qu'ils ne le trahiraient pas.

Quant aux ouvriers, quoiqu'ils fussent en quelque sorte victimes du cynisme de Kumpf, le tribunal tint compte du sérieux dommage qu'ils avaient causé à la fabrique qui les employait, d'autant plus qu'ils étaient dans une bonne situation pécuniaire; il fut établi qu'ils devaient savoir, et qu'ils pouvaient savoir, que les communications qu'ils avaient faites étaient des secrets de fabrication ne devant pas être communiqués à des tiers, et qu'ils avaient pu, par leur acte répréhensif, faire subir à leur fabrique un dommage sensible.

En considération des faits que nous venons d'exposer, et en tenant compte de la profession et du danger général que présentait Kumpf, du cynisme étalé au grand jour par ce dernier, ainsi que du fait que ses condamnations antérieures pour des délits analogues, n'avaient pas amené chez lui une amélioration, les punitions prononcées par le tribunal furent beaucoup plus sévères : Kumpf, sous le chef d'accusation de trahison de secrets de fabrication et d'instigation d'ouvriers à l'infidélité, fut condamné à un an de prison et enfermé à nouveau. Les deux ouvriers, en raison de leur lourde faute, furent condamnés chacun à trois mois.

Les considérants du jugement appuient en outre sur le fait que des trahisons de cette sorte compromettent singulièrement le résultat d'inventions pour lesquelles on a dépensé des années de travail et qui doivent faire fructifier le capital d'une entreprise, et qu'en outre dans le cas où ces procédés sont livrés à l'étranger, non seulement c'est le patrimoine de la fabrique envisagée qui subit un sérieux dommage mais en outre le patrimoine national. Il faut espérer que ces punitions sévères porteront leurs fruits et mettront une fin au trafic honteux des secrets de fabrication, qui se pratique journellement par Kumpf ou des gens de son acabit, particulièrement avec des pays comme la Suisse où la protection des inventions chimiques n'existe pas. Quant aux employés en général il serait à désirer

Digitized by Google

que cet exemple leur serve de leçon car ainsi que nous l'avons vu, et qu'il était facile de le prévoir, les belles promesses ne furent pas tenues, ils perdirent simplement de bonnes situations et furent condamnés à des peines sévères.

Il est curieux de voir de quelle manière cette affaire se trouve relatée dans certaines feuilles anglaises et suisses: les premières, à peu d'exceptions près, oublient complètement de nommer M. Levinstein ou bien alors elles ajoutent fort arbitrairement qu'il s'est procuré ses matériaux par une voie tout à fait légitime; les secondes négligent de nous dire que des usines suisses pourraient bien avoir eu quelque part dans les agissements du sieur Kumpf, ou se contentent d'appuyer sur ce que pareille chose n'a pas été établie au cours du procès actuel.

BIBLIOGRAPHIE

CHIMIE ET PHYSIQUE THÉORIQUES

Nouvelle Flore des lichens (deuxième partie : Partie scientifique), servant à la détermination de toutes les espèces, variétés et formes signalées en France, avec leurs caractères microscopiques et leurs réactions chimiques; A. Boistel, professeur de l'Université de Paris, in-18 jésus, xxxiii-356 pages et planche. Lille, imp. Le Bigot frères. Paris, lib. P. Dupont 8 fr. (S. M.)

Action des iodures métalliques sur les sels d'alcaloïdes (thèse); Henri Tardivi, docteur en pharmacie. In-8, 139 p. Montpellier, imprim. Delord-Boehm et Martial. (1902.)

Recherches sur la localisation des alcaloïdes dans les genêts (étude microchimique) (thèse); A. Audemard docteur en pharmacie. In-8, 68 p. avec fig. Montpellier, imp. Delord-Boehm et Martial. (1902.)

Bulletin du laboratoire de bactériologie de l'Institut Pasteur de la Loire-Inférieure. (Année 1901-1902.) In-8, 66 p. avec carte et planche. Nantes, imp. Biroché et Dautais (1902.)

Nouveau procédé rapide pour l'analyse chimique de l'eau; MM. le docteur Pignet, médecin-major de deuxième classe, et E. Hue, pharmacien de première classe. In-18, 36 p. avec grav. Limoges, impr. Ve Ducourtieux. Paris, librairie Maloine, 1 fr. 50. (S. M.)

État actuel de nos connaissances sur les Diastases oxydantes et réductrices; Etablissement du groupe nouveau des Réductases; M. Emm. Pozzi-Escot chargé des recherches de Chimie pure aux Laboratoires de Recherches Scientifiques et Industrielles de G. Jacquemin; préface de M. le docteur J. de Rey-Pailhade, Ingénieur civil des mines, in-16, lib. Dunod, Paris. (Juillet 1902.)

Pendant longtemps on a cru que les diastases n'étaient capables que de produire des phénomènes d'hydrolyse; Gabriel Bertrand découvrit en 1894, les diastases oxydantes, découverte au sujet de laquelle M. Lindet réclame une certaine part.

Immédiatement après M. de Rey-Pailhade s'aperçut que la diastase qu'il avait rencontrée en 1890, dans les tissus vivants, et qu'il avait appelée Philothion, avait une fonction opposée à celle des oxydases.

Sur le conseil de ce savant, j'ai poursuivi l'étude de ces diastases hydrogénantes; j'ai définitivement établi leur fonction d'agents de réduction, et j'ai découvert un individu nouveau.

C'est l'histoire de mes travaux et de ceux de M. de Rey-Pailhade qui forme la première partie de ce livre, au début duquel j'ai mis quelques généralités sur les diastases en général, et où on trouvera, en notes, quelques remarques que je crois intéressantes. A la fin, j'ai mis un essai de synthèse générale sur le mode d'action des diastases en général.

M. de Rey Pailhade, qui a bien voulu écrire la préface de mon volume, s'est exprimé comme suit : « Depuis quelques « années, les travaux sur les ferments sont « si nombreux qu'il est très difficile de se « tenir au courant. M. Pozzi-Escot, qui a « déjà écrit un excellent traité des *Diastases* « *et de leurs applications*, a eu l'heureuse « pensée de publier une monographie « sur l'état actuel de nos connaissances sur « les oxydases et les réductases, établisse- « ment du groupe nouveau des réductases.

« C'est un véritable service qu'il vient de « rendre aux nombreux savants et praticiens « — chimistes, médecins, viticulteurs et « brasseurs — qui étudient ou appliquent « déjà les propriétés des enzymes.

« Les innombrables mémoires qu'il a lus, « et qu'il commente dans ce livre, témoi- « gnent d'un labeur considérable; ils met- « tront le lecteur à même d'avoir une idée « nette et précise de l'état actuel de la ques- « tion.

« L'auteur n'est pas un simple compila- « teur; c'est un expérimentateur habile et « ingénieux; il a élucidé plusieurs points « douteux; il a trouvé de nouvelles mé-

Digitized by Google

« thodes d'extraction de ces ferments et « enfin, il a eu la bonne fortune de découvrir un, et peut-être deux termes de la « classe des réductases : la jacquemase α et « la jacquemase β, ses expériences ont déjà « été publiées dans des Revues estimées; « M. le professeur Armand GAUTIER les a « présentées à l'Académie de Médecine, « avec un rapport élogieux.

« J'approuve, d'une manière générale, les « nombreuses idées théoriques émises dans « cet ouvrage, parce qu'elles sont marquées « au coin du bon sens, et que les raisons « données pour les défendre sont fortement motivées.

« La plus importante de toutes, la *décomposition de l'eau*, au sein des cellules « vivantes, dont les conséquences scientifiques sont de premier ordre, y est défendue avec une chaleur qui révèle le « Méridional convaincu. Cette thèse, que je « soutiens depuis 1891, a trouvé dans « M. POZZI-ESCOT, un adepte combattif et « vulgarisateur qui la fera accepter par « tous.

« Je recommande ce livre, avec pleine « confiance, à tous ceux qui aiment sincèrement la Science, et qui se plaisent à « admirer les merveilleuses harmonies de « la nature. »

L'éloge que M. le docteur de REY-PAILHADE fait de mon volume est peut-être immérité. Le lecteur en jugera. Quoi qu'il en soit, je ne doute pas qu'il soit frappé de ce fait, que j'ai cherché à donner une idée de la nature véritable des enzymes; que j'ai tenu à détruire radicalement cette idée fausse, que les diastases peuvent être des ferments, ou des matières même simplement vivantes; il verra que j'admets qu'elles sont de simples molécules albuminoïdes pourvues de certains groupements fonctionnels chimiques, caractéristiques, et suivant toute vraisemblance, très instables.

Cette façon de *formuler* une diastase conduira certainement ultérieurement à de fort intéressants résultats.

M. Emm. POZZI-ESCOT.
Ingénieur-Chimiste.

The New Volumes of the Encyclopœdia Britannica (Les nouveaux volumes de l'Encyclopédie Britannique). *Tome troisième* des volumes nouveaux, soit le 17e de l'ouvrage. London : *The Times*. Edimburgh : Adam and Charles Black. 744 pages. (1902.)

Le troisième tome de l'encyclopédie (série des nouveaux volumes), comprend les sujets compris entre les lettres C H I (Chicago) et E L D (Elduayen, Jose de).

Parmi les nombreux articles, il nous faut signaler les suivants. La *Condensation of Gases* par le prof. J.-D. van der WAALS, sujet qui, quoique traité d'une façon purement mathématique, n'en est pas moins intéressant. Cet article est suivi de *Conduction of Heat* (Conductibilité de la chaleur) du prof. CALLENDAR et divisé en 19 chapitres. M. James DOUGLAS collabore à ce volume par un article sur le cuivre, *Copper*, dans lequel il décrit les minerais, la métallurgie et les usages de ce métal. Vient ensuite *Diffusion of Gases*, par le prof. BRYAN et un chapitre extrêmement long et intéressant de C.-C. HAWKINS sur la *Dynamo*. Enfin l'article sur les tremblements de terre, *Earthquakes*, de J. MILNE, intéressera, étant donné que c'est actuellement une question à l'ordre du jour, un grand nombre de lecteurs.

Tome quatrième. Ce tome débute par une importante série d'articles sur l'électricité et matières d'électricité. Le prof. J.-A. FLEMING en a présenté cinq, savoir : *Electrical Conduction* (Transport électrique); *General principles* (Principes généraux) ; *Lighting* (Eclairage) ; *Electric current and Electric units* (Courants et unités électriques); *Electro-Magnets* (Electro-aimants). M. W.-G.-Mc. MILLAN écrit un article sur *Electro-Chemisty and Electro-Metallurgy*. M. W.-C.-D. WHETHAM sur *Electrolytic Conduction* (Transport électrolytique), et le prof. J.-J. THOMPSON sur *Electric Discharge and Electric Waves* (Décharges et ondes électriques).

Le prof. H.-L. CALLENDAR donne un article sur la *Fusion*, et le prof. LUNGE un article intéressant intitulé *Gaseous fuels*, combustibles gazeux. Quoique le gaz naturel joue un rôle important dans les États du nord de l'Amérique, l'auteur considère le gaz artificiel comme de beaucoup plus important. Il divise les combustibles gazeux en plusieurs catégories : *gaz de houille, gaz de four à coke, gaz* SIEMENS, *gaz de haut fourneau, gaz d'eau, demi-gaz d'eau,* lequel est le gaz de MOND modifié et le *gaz d'air* lequel est obtenu par passage de l'air dans un liquide volatil inflammable.

L'article sur *Artificial Gems*, pierres précieuses artificielles, de William CROOKES est intéressant; on y trouve la description du diamant artificiel, du rubis artificiel obtenu pour la première fois en 1877, par MM. FREMY et FEIL, et les recherches de MM. ELSNER, DE SENARMONT, DEVILLE, CARON et DEBRAY. Sir W. ROBERTS-AUSTEN a également obtenu récemment le rubis artificiel dans la fabrication du chrome métallique. Les autres pierres précieuses artificielles sont : l'émeraude, l'améthyste et la topaze orientales. (*E. Bazin.*)

Metallography, Introduction à l'étude de la structure des métaux, principalement à l'aide du microscope ; Arthur H. HIORNS, Head of Metallurgical Department Birmingham Municipal Technical School'

Digitized by Google

pp. 158. London : Macmillan and C° Ltd. New-York : The Macmillan Company. (1902.)

La *Métallographie* n'étant encore qu'à son enfance et non suffisamment développée pour lui donner de solides bases scientifiques, l'auteur, comme le fit déjà M. H. Le Chatelier (*La Technique de la Métallographie, Société d'encouragement pour l'ind. nat.*, septembre 1900), n'a uniquement pour but que d'exposer les principes de cette science nouvelle, aux étudiants et aux savants qui s'intéressent à l'étude des propriétés et applications des métaux; et d'en rendre au moyen d'illustrations choisies et originales, l'intelligence du texte beaucoup plus claire et facile.

Le chapitre d'*introduction* donne en un court résumé, l'histoire et le développement de la métallographie ainsi qu'un exposé, selon les théories d'éminents métallurgistes et en dehors de toute considération microscopique, sur la nature des alliages. Ceux-ci peuvent être comparés à des minéraux complexes dont les constituants à l'*état liquide*, forment un milieu parfaitement homogène qui se détruit par le *refroidissement* pour former deux ou plusieurs alliages de densités et de fusibilités différentes qui, lorsqu'on les chauffe, abandonnent un certain nombre de leurs constituants dont les points de congélation sont différents de celui de la masse restante. En un mot, le *refroidissement* d'une masse métallique peut être comparé à la *congélation* d'une eau contenant des matières étrangères en suspension : la glace qui se forme est exempte d'impuretés, de même, la portion de l'alliage qui se solidifie la première, rejette certains constituants du métal.

Le *polissage* du métal jouant un rôle extrêmement important dans l'examen de la structure métallographique, le chapitre traitant cette question doit être tout particulièrement étudié ainsi que ceux relatifs à l'*attaque chimique* et à la *conservation* des préparations car c'est par ces moyens que la structure du métal est rendue visible.

Avec le chapitre IV, commence la partie principale de l'ouvrage sur la *structure du fer*. Cette structure, étudiée par l'auteur sur un grand nombre de métaux et d'alliages, est accompagnée de 96 excellentes microphotographies qui méritent notre éloge. L'ouvrage se termine par un *vocabulaire* de mots techniques suivi d'un *index*. (*E. Bazin.*)

CHIMIE ET PHYSIQUE INDUSTRIELLES

Manuel pour l'essai des combustibles et le contrôle des appareils de chauffage (Mesure des températures; Analyse et détermination du pouvoir calorique des combustibles; analyse des gaz des foyers; combustibles solides, liquides et gazeux; gazogènes et appareils de chauffage; contrôle des foyers des chaudières à vapeur fixes et des locomotives, des fours métallurgiques et industriels, des cheminées, des poêles et des calorifères); le docteur F. Fischer, professeur à l'Université de Göttingue. Traduit, d'après la 4e édition allemande, par le docteur L. Gautier. In-18 jésus, 274 pages avec 54 figures. Laval, imprimerie Barnéoud et Cie. Paris, librairie Béranger. (1902.)

La Betterave industrielle (sa culture; son traitement dans la sucrerie; raffinerie; distillerie; emploi de l'alcool dénaturé); A. Royer-Cappez, ingénieur agronome. Grand in-16, vi-61 p. Vitry-le-François, imp. et lib. Tavernier. 1 fr. (1902.)

La Télégraphie sans fil et les ondes électriques; J. Boulanger, chef de bataillon du génie et G. Ferrié, capitaine du génie, 4e édition, augmentée et mise à jour. In-8, 190 p. avec 67 fig. Nancy, imp. et lib. Berger-Levrault et Cie. Paris, lib. de la même maison. 3 fr. (1902.)

Nouvelle méthode d'analyse des absinthes; MM. Sanglé-Ferrière, sous-chef au laboratoire municipal et L. Cuniasse, chimiste-expert de la ville de Paris. Travail fait au laboratoire municipal de la ville de Paris et présenté à l'Académie de médecine en juillet 1902, par M. le professeur Riche. In-16, ix-84 p. Tours, imp. Deslis frères. Paris, lib. Ve Dunod. (1902.)

Les Gazogènes; Jules Deschamps, ingénieur-conseil en matière de gazogènes et de moteurs à gaz. In-8, 436 pages avec fig. Tours, imp. Deslis frères. Paris, lib. Ve Dunod. 15 fr. (1902.)

Conférence sur la Pomologie agricole; faite par M. Boby de la Chapelle, le 3 mai 1902, aux élèves de l'Ecole d'agriculture de Saint-Samson à Dol. Fabrication du cidre. In-8, 32 p. Saint-Brieuc, imprim. et lib. Prud'homme. (1902.)

De l'existence possible de la houille en Meurthe-et-Moselle et des points où il faut la chercher; René Nicklès, professeur-adjoint de géologie à la Faculté des sciences de l'Université de Nancy. In-8, 25 p. avec fig. Nancy, imp. coopérative de l'Est; lib. Jacques. 1 fr. 50. (1903.)

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF.

Digitized by Google

L'ÉTAT ACTUEL

DE

NOS CONNAISSANCES SUR LE VANADIUM

PAR P. TRUCHOT

Ancien chef de Laboratoire de la Compagnie du Boléo (Mexico).

Jusqu'en ces dernières années, le vanadium, comme ses congénères, le molybdène, l'uranium avait été considéré comme un élément des plus rares.

On avait signalé sa présence, en combinaison, particulièrement avec le cuivre et le plomb, dans certains minéraux, tels que la *vanadinite* de ZIMAPAN (Mexique), où le vanadium fut découvert, en 1801, par Del RIO (qui l'appela *érythronium*), un chlorovanadate de plomb arsénifère: la *descloizite*, un vanadate double de plomb et de zinc ; la *roscoelite*, un vanadate d'aluminium avec silicate de potassium, etc.

Depuis, sa présence fut signalée dans un grand nombre de minéraux ou de roches, dans certaines scories cuprifères ou ferrugineuses.

Déjà, en 1830, SEFSTRÖM, retrouvait le métal de Del Rio dans les scories d'affinage provenant du traitement des minerais de fer de Taberg (Suède), et le nommait *vanadium*, en l'honneur d'une déité Scandinave *Vanadis*.

La même année, WÖHLER, constata que le minerai de Del Rio contenait du vanadate de plomb, et identifia l'érythronium avec le vanadium.

Un an après, le grand savant BERZÉLIUS, dont on trouve le nom mêlé à toutes les recherches scientifiques de l'époque, obtient de l'azoture de vanadium qu'il prit pour le vanadium métal.

ROSCOE, en 1868, reprenant cette question démontre son erreur et obtient le vanadium pur en chauffant au rouge le chlorure de vanadium, pendant de nombreuses heures, dans un courant d'hydrogène sec jusqu'à cessation complète du dégagement d'acide chlorhydrique.

Depuis cette époque, le vanadium fut rencontré et extrait sous forme d'acide vanadique anhydre d'un grand nombre de roches ou produits industriels.

SAINTE-CLAIRE DEVILLE, en a trouvé dans la bauxite, des BAUX-BEAUVALLET ; en extrayant des argiles de Gentilly ; SCHAFARIK, des résidus d'extraction de l'uranium, de la pechblende ; ROSCOE, des grès cuprifères du Cheshire et des minerais de cobalt de Mottram, situé dans le même comté. TERREIL, l'a découvert dans les argiles de Dreux et de Forges-les-Eaux.

On a aussi constaté sa présence dans un grand nombre de minerais de fer. BÖETTGER, a pu en isoler, provenant des minerais de fer oolithique de Bastelzecho; CZUDNOWIEZ, des minerais de fer de Haverloh (lesquels contiennent 1 % d'acide vanadique); NORBLAD, dans les scories d'affinage de fer de Taberg, et plus récemment MM. WITZ et OSMOND, l'extrayaient en traitant les scories d'affinage de fonte BESSEMER, du Creusot, provenant du traitement du minerai de fer oolithique de Mazenay. Ces scories contiennent jusqu'à 1,50 % d'acide vanadique. Enfin, tout récemment, d'importantes découvertes de gisements vanadifères, ont été faites dans les deux Amériques.

De vastes dépôts de minerai de vanadium et d'uranium ont été rencontrés par M. Charles POULOT, dans le Colorado (Etats-Unis). Ces gisements se trouvent près de Placerville, dans le comté de San Miguel, et dans la partie ouest du comté de Montrose.

C'est dans ces nouveaux gisements que fut découvert par M. POULOT, un nouveau minéral qui fut nommé *carnotite*, en l'honneur de M. A. CARNOT, par MM. C. FRIEDEL, un des fondateurs de cette *Revue*, et E. CUMENGE.

Ce minéral, qui se présente en poudre, ou en masses jaunes, se réduisant facilement en poudre, est composé en partie principale de sable quartzeux mélangé intimement à une matière jaune en petits grains, cristallins.

Il est presque impossible d'enlever la totalité du quartz, même par des lévigations nombreuses et répétées, quoique dans certains échantillons choisis, la proportion de sable puisse descendre de 60 % (teneur moyenne) à 5 et même 2 %.

La carnotite paraît être un mélange de minéraux que l'analyse n'a pas encore actuellement permis d'identifier.

Dans certains cas, le vanadate d'uranium et de potassium qui paraît constituer ce nouveau minéral, est remplacé, en grande partie, par des composés du baryum et du calcium.

Digitized by Google

Les dépôts de Placerville, dans le comté de San Miguel, contiennent particulièrement de la roscoelite, la carnotite n'y paraissant que sous forme de petits points jaunes, répandus dans toute la masse.

Au contraire, dans le comté de Montrose, la carnotite accompagnée de chessylite et de malachite se rencontre sur une large étendue de terrain, en couche superficielle, et fréquemment dans des poches irrégulières, à la surface d'un grès sableux.

Certains sables, près de Placerville (Colorado), sont réunis par une matière cimentante verte, qui est formée par un silicate de potassium et de vanadium ressemblant à la roscoelite, mais avec des quantités inverses d'alumine et d'acide vanadique.

Elle constitue, parfois, un quart de ces sables, et contient presque 18 % d'acide vanadique.

Ces sables, riches en vanadium, se rencontrent seulement à Placerville, où l'on a l'intention de les traiter pour en extraire le vanadium. La carnotite s'y rencontre seulement en très petite quantité.

De récents dosages de vanadium faits par M. Poulot, dans les minerais de Colorado ont montré que les sables bruns contiennent environ 5,65 % d'acide vanadique anhydre.

Les sables verts en contiennent environ 2,60 %.

Les sables jaunes (les moins riches), seulement 1,82 %.

Les sables contenant 2 % de vanadate d'uranium ou de potassium, contiennent une proportion d'environ 0,4 % d'acide vanadique anhydre.

D'après M. Poulot, toute la région s'étendant depuis la Colombie anglaise jusqu'à la frontière méxicaine, de l'Arizona, du New-Mexico, dans laquelle on trouve la vaste chaîne des Montagnes-Rocheuses, est riche en vanadium.

Nous-même, beaucoup plus au Sud, dans la presqu'île de la basse Californie, nous avons rencontré des limonites riches en vanadium et des dépôts peu importants, il est vrai, de vanadinite, mais permettant de croire que cette zone vanadifère s'étend dans le Mexique, cet Eldorado des mineurs.

Si maintenant, nous étudions les gisements de l'Amérique du Sud, nous constatons, que le vanadium, cet élément soi-disant rare, ne se contente pas d'être brillamment représenté dans le règne minéral, mais, que les végétaux même en contiennent presque au même titre que ces éléments si communs, silice, alumine, fer, chaux, potasse, manganèse, phosphore, lesquels forment le grand squelette de la végétation terrestre.

En effet, la présence du vanadium a été constatée, dans les cendres d'un grand nombre de plantes et surtout dans les cendres de certains charbons et de certains anthracites.

Le charbon de Mendoza (République Argentine) contient jusqu'à 10 % de vanadates alcalins.

Au Pérou, certains anthracites donnent des cendres contenant jusqu'à 20 et 25 % d'anhydride vanadique, et environ 2,5 de zircone, autre élément anciennement considéré comme rare. Les cendres de ces anthracites sont tellement riches en acide vanadique qu'elles possèdent nettement la couleur vert olive de l'anhydride vanadique.

Nous citerons les anthracites, provenant des mines de Yauli, dans la grande Cordillère péruvienne, qui contiennent de notables quantités de vanadium.

Les cendres, provenant de l'incinération de ces anthracites, ont une composition moyenne qui varie dans les limites suivantes :

Acide vanadique	35 à 50 %
Sesquioxyde de fer	14 à 25 %
Chaux et magnésie	10 à 13 %
Silice	15 à 30 %
Zircon	traces à 0,6

Le traitement que fait subir M. Hélouin à ces cendres, dans le but d'en extraire le vanadium, est le suivant :

On lessive d'abord à la soude caustique (25 % de NaOH pour 70 % de V^2O^5 contenu dans les cendres). On additionne d'eau, on fait bouillir pendant 2 heures environ et on filtre sur une toile d'amiante. Le résidu est repris par la soude, puis les liqueurs contenant l'acide vanadique, sous forme de vanadate de soude, un peu de silicate et d'aluminate de soude sont neutralisées exactement par l'acide nitrique faible, après vérification de la peroxydation des liqueurs, puis évaporées à sec pour séparer la silice.

On reprend par l'eau bouillante et on additionne d'ammoniaque, qui précipite l'alumine. On filtre et dans la solution de vanadate de soude, on ajoute du chlorhydrate d'ammoniaque en cristaux, afin de précipiter le vanadium à l'état de métavanadate d'ammoniaque. On filtre ensuite, puis on lave le sel, avec une solution saturée, froide, de chlorure d'ammonium, on le comprime, puis on le sèche à 110°, afin de pouvoir le laver à l'eau froide et le purifier complètement du chlorure de sodium.

Digitized by Google

Complètement débarrassé de ce dernier sel, on le lave avec de l'eau légèrement acidulée par AzO^3H, ce qui en facilitera ultérieurement la calcination. On le met ensuite sur une tôle et on le chauffe au rouge naissant, en le remuant constamment. On obtient ainsi V^2O^5, qu'on fait fondre dans une capsule.

Après cette digression, concernant le traitement particulier des anthracites de la Compagnie des Mines de Yauli, nous citerons les charbons de la Nouvelle-Galles du Sud, lesquels contiennent presque tous du vanadium, le maximum constaté ayant été de 0,12 % d'anhydride vanadique.

La région australienne paraît aussi être assez riche en vanadium. Les argiles et les schistes des environs de Sidney contiennent de petites quantités de vanadium, colorant les briques obtenues avec ces argiles en vert jaunâtre.

Les principaux minéraux du vanadium actuellement connus sont les suivants, y compris les deux dernières découvertes, la sulvanite et la carnotite :

Déchénite. — Vanadate de plomb $Pb.V^2O^6$.
Vanadinite. — Chlorovanadate de plomb $3Pb^3.V^2O^8.PbCl^2$.
Eudlichite. — Mélange presque à parties égales de chlorovanadate et de chloroarséniate de plomb.
Descloizite. — Vanadate basique de plomb et de zinc $(Pb.Zn.)^2OH.VO^4$.
Calciovolborthite. — Vanadate basique de cuivre et de calcium $4(Cu.Ca)O.V^2O^5.H^2O$ (?)
Brackebuschite. — Vanadate basique de plomb, fer et manganèse $(Pb.Fe.Mn)^3.V^2O^8.H^2O$ (?)
Psittacinite. — Vanadate basique hydraté de plomb et de cuivre $(Pb.Cu)^5(OH)^2V^2O^8.H^2O$.
Sulvanite. — Sulfure de vanadium et de cuivre. Trouvé en quantités considérables dans une mine près de Burra-Mino (Australie du Sud).
Carnotite. — Vanadate d'uranium et de potassium $2U^2O^3.V^2O^5.K^2O.3H^2O$.
Pulchérite. — Vanadate de bismuth.

Analyses des minéraux du Vanadium.

		Vanadinite.		Carnotite.	
		Zimapan.	Boléo.	Comté Montrose (Etats-Unis).	
Anhydride vanadique.....	V^2O^5	19,40	18,71	20,31	19,95
Anhydride arsénique.....	As^2O^3	»	4,70	»	»
Oxyde d'uranium.....	U^2O^3	»	»	64,70	62,46
Oxyde de plomb.....	PbO	78,70	72,18	»	»
Peroxyde de fer.....	Fe^2O^3	»	2,07	0,96	0,65
Oxyde de potassium.....	K^2O	»	»	10,97	11,15
Chlore.....	Cl	2,50	2,19	»	»
Eau.....	H^2O	»	»	5,19	5,19

Les applications du vanadium actuellement sont relativement restreintes.

Dans la teinture et dans l'impression, son emploi sous forme de métavanadate d'ammoniaque, a diminué, à cause de sa substitution par des substances moins coûteuses, et du fait, que le vanadium, faute de vigilance, peut attaquer partiellement la fibre.

Dans l'industrie céramique, on a employé les oxydes du vanadium, pour l'obtention de beaux jaunes dorés à reflets verdâtres.

Dernièrement la Société des Mines de Yauli (Pérou), a pris un brevet, concernant la fabrication des acides anhydres (sulfurique) par l'emploi de l'anhydride vanadique (procédé Hélouin).

Ainsi pour l'obtention de l'anhydride sulfurique SO^3, on traite l'acide sulfurique à 53° des chambres, par V^2O^5, on obtient ainsi un trisulfate vanadique ($V^2O^5.3SO^3$). On peut complètement le déshydrater à une température inférieure à 300°, en chauffant à 650°, on le dissocie en SO^3 et V^2O^5 ; ce dernier rentrant de nouveau en fabrication.

Au lieu de V^2O^5, on peut employer le métavanadate de sodium ($NaO.V^2O^5$).

L'anhydride phosphorique peut aussi s'obtenir de cette manière.

Les tentatives les plus intéressantes d'application du vanadium, celles qui paraissent avoir le plus d'avenir, sont celles ayant trait à la sidérurgie.

MM. Moissan, Hélouin, Arnold (de Sheffield), P. Smith, Baxeres ont déjà obtenu dans cette voie, des résultats fort nets.

M. Moissan a préparé au four électrique, la fonte du vanadium, en réduisant par le charbon de sucre de l'anhydride vanadique, obtenu par calcination du métavanadate d'ammoniaque.

Digitized by Google

Il a fallu faire jaillir au contact du mélange pulvérulant, un arc produit par un courant de 350$^{a.}$ et 70$^{v.}$, pendant 20 minutes, pour obtenir quelques granules métalliques, de la grosseur d'une lentille, à la surface du mélange.

La réduction a été complète, avec un courant de 1000$^{a.}$ et 70$^{v.}$.

Plus tard, il obtint, avec un courant de 900$^{a.}$ et 50$^{v.}$, la réduction d'un mélange de 60 parties de charbon de sucre, et 182 parties d'anhydride vanadique, en agissant pendant 5 minutes.

Les teneurs en carbone de cette fonte de vanadium étaient les suivantes :

	I	II	III	IV	V
Carbure	10,5	13,8	11,6	16,2	15,9

La fonte de vanadium à 50 °/₀ de carbone a une couleur blanche, une cassure brillante, métallique, elle est inoxydable à l'air, et a une densité de 5,8 à 20°.

Elle brille avec incandescence, au rouge dans l'oxygène; le chlore l'attaque au rouge sombre avec incandescence. L'acide chlorhydrique ne l'attaque ni à froid ni à chaud; l'acide sulfurique concentré et bouillant l'attaque lentement.

Ainsi que l'ont démontré les travaux des savants qui se sont occupés de cette question, le vanadium, malgré son point de fusion élevé, fournit assez facilement des alliages.

Le *ferrovanadium* a été obtenu soit par l'action du courant électrique, soit par l'aluminothermie. Au four électrique, avec un courant de 900$^{a.}$ et 50$^{v.}$, passant pendant 3 minutes, on fond un mélange d'oxyde de fer, d'anhydride vanadique et de charbon de sucre, et on obtient un culot homogène blanc gris, à cassure cristalline.

M. P. Smith a fondu un minerai de plomb et de vanadium provenant d'Espagne.

Le minerai fondu avec du bisulfate de soude ou de potasse donnait du sulfate de vanadium soluble.

On reprenait par de l'eau chaude qui laissait le sulfate de plomb insoluble. On précipitait ensuite le vanadium et le fer, par la soude caustique.

Enfin le mélange était réduit au four électrique, en présence d'aluminium, ou bien avec de l'aluminium pulvérisé seul.

M. P. Smith obtint ainsi des alliages de vanadium et de fer à composition variable, dont voici les analyses :

	Par l'électricité.	Par l'aluminium.
Vanadium	16	14.9
Fer	70	58,1
Silicium	2	1,3
Aluminium, carbone, etc.	12	26

Les laitiers vitreux obtenus dans ces réductions sont excessivement durs et renferment des proportions assez notables de vanadium, de fer et d'aluminium.

M. Baxeres prépare du ferrovanadium contenant 29,10 °/₀ de vanadium. De certaines quantités de cet alliage ont été vendues aux maisons Krupp, Armstrong, Whitworth, etc. L'Amirauté anglaise et le War-Office ont fait des expériences dans le but de démontrer la valeur de ces produits.

Le vanadium, en effet, exerce une influence remarquable sur le fer. L'addition, même d'une très petite quantité de cet élément, augmente notablement la résistance à la traction du fer.

En ce qui concerne l'acier, comme nous allons le voir : il augmente sa résistance à la traction et après réchauffage sa ductilité.

Les alliages de ferrovanadium s'emploient comme les ferrochromes, les ferronickels, etc.

L'emploi du ferrovanadium, en sidérurgie exige autant de soins, vu sa grande facilité d'oxydation que celui du ferrochrome.

M. J. Baxeres a constaté que, dans un alliage contenant 0,5 °/₀ de vanadium, la résistance à la traction passait de 39$^{kg.}$ à 61, par mm. carré, avec un allongement de 10 °/₀. De plus, dans une moyenne de 25 expériences, il a obtenu, avec une addition de 0,5$^{kg.}$ de vanadium à une tonne de fer, une résistance à la traction passant de 7,5 à 13 tonnes par pouce carré.

M. le Dr Arnold, de Sheffield, a obtenu les résultats suivants dans une série d'essais qu'il fit sur deux aciers à outils, avec et sans vanadium.

Digitized by Google

La composition de ces aciers était la suivante :

	Avec V.	Sans V.
Carbone	1,20 %	1,20
Silicium	0,26	0,26
Soufre	0,02	0,07
Phosphore	0,02	0,02
Manganèse	0,07	0.07
Vanadium	0,56	0,00

Les essais mécaniques de ces deux aciers donnèrent les chiffres consignés dans le tableau ci-contre :

	Avec V.	Sans V.
Résistance a la traction	74,42	62,50 en tonnes.
Limite d'élasticité	50,75	35,70 par pouce carré.
Allongement	6,25 %	8 % } sur une longueur
Réduction de section	5,90 %	7,80 % } de 2 pouces.

La ductilité paraissait avoir diminué.

Dans le cas du fer et de l'acier doux, soumis au réchauffage, il n'en est plus de même:

Ferrovanadium.	Résistance à la traction.	Allongement %.
Métal seul	24,5 tonnes.	19
— à 50 % V (barre forgée)	39 —	12
— à 50 % V (réchauffée)	33,7 —	32
Acier doux.		
Métal seul	30 tonnes.	17
— à 1 % V	61 —	14
— à 1 % V (réchauffée)	45 —	20

Les résistances à la traction, dans ces tableaux, sont évaluées en pouce carré, soit 625^{mm2}.

Cupro-vanadium. — A été obtenu au four électrique, en chauffant de l'oxyde de cuivre, du charbon de sucre et de l'anhydride vanadique.

Sa composition était la suivante:

$$Cu = 96,52\ \%$$
$$V = 3,38$$

Alumino-vanadium. — Obtenu en réduisant au four électrique l'anhydride vanadique avec de l'aluminium en excès.

Par ce qui précède, on peut donc voir combien il serait intéressant, que l'industrie, particulièrement la sidérurgie, poursuive les recherches sur les propriétés si utiles du vanadium et de ses oxydes.

En ce qui concerne les recherches et le dosage du vanadium, on suit, en général, la méthode classique de précipitation du vanadium, sous forme de métavanadate d'ammoniaque en solution saturée à froid de chlorhydrate d'ammoniaque.

Nous avons décrit dernièrement une méthode basée sur la précipitation du vanadium, par l'électrolyse d'une solution faiblement ammoniacale. Le vanadium est amené sous forme de vanadate de soude par fusion avec un mélange de carbonate de soude et de nitrate de potasse.

La masse fondue est reprise par l'eau tiède, puis on acidule faiblement par l'acide sulfurique, la solution, s'il y a du vanadium, prend une belle coloration jaune d'or (caractéristique du vanadium). On fait bouillir pour chasser l'acide carbonique, puis on rend faiblement ammoniacal par 20 à 30 gouttes d'ammoniaque à 22° B.

Digitized by Google

La solution est ensuite chauffée à 80-85°, puis électrolysée avec un courant de 2v. à 2v.,50 et 0,3a. par décimètre carré de surface de cathode.

Après un quart d'heure environ, la cathode se recouvre d'un superbe dépôt irisé, très adhérent, d'hydrate d'oxyde de vanadium, lequel devient ensuite brun jaunâtre.

Dans ces conditions, il faut 8 à 10h. pour obtenir un dépôt complet de 0,1 à 0,5gr. d'anhydride vanadique.

L'électrolyse terminée, la cathode est lavée à l'eau, puis à l'alcool, et enfin calcinée à l'entrée d'un four à moufle pendant quelques minutes.

Le dépôt, plus ou moins irisé, suivant son épaisseur, fond pendant la calcination, en se transformant en anhydride vanadique, qui se réunit en petites masses de couleur rouge foncé, cristallisant par refroidissement en houppes formées d'aiguilles cristallines. Après calcination, le dépôt ne doit avoir aucune teinte bleue ou verte.

La cathode, avant la pesée, doit être maintenue dans un endroit sec, à cause de l'hygroscopicité de l'anhydride vanadique.

Cette méthode électrolytique permet de déceler avec certitude des traces de vanadium (0gr.,0001 d'anhydrique vanadique).

Le dépôt bleuâtre, faiblement irisé, est facile à caractériser par la méthode Levy-Defacqz.

On ajoute une pincée de bisulfate de potassium, on fond et on additionne de 2 à 3 gouttes d'acide sulfurique, on mélange avec une baguette de verre. Déjà à ce moment, on a une indication par la coloration jaune caractéristique.

On fait tomber quelques cristaux de sulfate de strychnine et on obtient une coloration bleu violacé devenant d'un beau rose vif.

On peut ainsi déceler 1/100.000 d'anhydride vanadique.

Le molybdène qui se dépose dans les conditions indiquées ci-dessus, ne gêne en aucune façon, car à la calcination, il se volatilise intégralement sous forme d'acide molybdique.

Paris, Novembre 1902.

SUR LA RÉACTION ACIDE DES ALUNS ET L'INFLUENCE DE CETTE ACIDITÉ SUR L'INSOLUBILISATION DE LA GÉLATINE DANS LE CAS DE L'ALUN DE CHROME

Par MM. LUMIÈRE Frères

Fabricants de Plaques et Papiers photographiques

et SEYEWETZ

Sous-Directeur de l'Ecole de Chimie de Lyon

Si l'on ajoute un alcali dans une solution d'alun de chrome, de fer ou d'alun ordinaire, on constate que l'on peut en introduire une quantité relativement grande sans déterminer la précipitation d'oxyde de chrome, d'aluminium ou de fer.

Parmi ces trois aluns, celui de chrome possède, comme on le sait, la curieuse propriété de former avec la gélatine un composé résistant complètement à l'action de l'eau bouillante tandis que les autres aluns rendent seulement la gélatine moins soluble.

Namias a déjà signalé [1], et nous l'avons également constaté, que l'acidité de l'alun de chrome atténue l'action insolubilisante que cette substance exerce sur la gélatine.

Nous avons recherché :

1° La cause pour laquelle les aluns peuvent être additionnés d'alcali en quantité notable sans donner lieu à des précipitations d'oxydes. On a déterminé à quelle quantité d'alcali correspond pour chaque alun la formation du précipité persistant d'oxyde.

2° La différence entre l'insolubilisation par l'alun de chrome neutralisé et l'alun de chrome non neutralisé, afin d'en déduire les meilleures conditions à remplir pour obtenir l'insolubilisation la plus complète.

1. *Photographische Correspondenz*. 1902, 446, Août.

Digitized by Google

A. — ÉTUDE DE LA RÉACTION ACIDE DES ALUNS.

I. — Nous avons pu facilement nous convaincre que ce n'est pas par suite de la présence d'acide libre que les aluns de chrome ne peuvent être précipités que par une assez grande quantité d'alcali, car des cristallisations répétées ne font pas disparaître cette propriété.

Si l'on soumet par exemple, de l'alun de chrome pur à plus de cinq recristallisations successives, on constate que pour obtenir un précipité persistant de sesquioxyde de chrome, l'alun exige la même quantité d'alcali après la cinquième cristallisation, par exemple, qu'après la première. De plus le dosage de l'acide sulfurique total dans l'alun correspond à la formule $Cr^2(SO^4)^3,SO^4K^2+24\ H^2O$, après la cinquième cristallisation comme après la première.

Nous avons dosé la quantité de soude qu'il faut ajouter à des solutions titrées des trois aluns cités précédemment, pour obtenir un louche persistant d'oxyde de chrome, d'aluminium ou de fer.

En rapportant cette quantité de soude à 100gr. d'alun nous avons trouvé qu'elle correspond à 8gr.,435 *d'acide sulfurique* pour l'alun de chrome, dissous à froid, soit à 50°, et seulement à 5gr.,134 pour l'alun ordinaire et pour l'alun de fer. C'est l'alun de chrome qui exige donc la plus forte proportion d'alcali. L'alun de fer présente une particularité : le précipité d'oxyde commence à se produire lorsqu'on a ajouté une quantité d'alcali correspondant à une acidité comprise entre 1gr.,78 et 2gr.,567 de SO^4H^2, mais le louche disparaît au bout de quelques instants, en même temps que la couleur de la solution devient plus foncée, probablement par formation d'un sel basique.

Ce n'est qu'après l'addition d'une quantité d'alcali correspondant à 5gr.,134 de SO^4H^2 pour 100gr. d'alun que le louche persiste.

Dans le cas particulier du chrome, si l'on fait la dissolution dans l'eau bouillante au lieu d'opérer à froid ou à la température de 50°, la quantité d'alcali nécessaire pour obtenir un précipité persistant augmente notablement et correspond pour 100 gr. d'alun à 12gr.,8 de SO^4H^2 au lieu de 8gr. 435.

II. — Comparons les quantités d'acide sulfurique libre que nous a données le titrage alcalimétrique des aluns, avec celles qui seraient libérées dans la formation d'un sel basique analogue, par exemple, à l'alun de chrome vert prenant naissance à partir de l'alun violet, d'après l'hypothèse de RECOURA.

$$2(M^2O^3,\ 3SO^3) = 2M^2O^3,\ 5SO^3 + SO^3.$$

Le calcul montre que dans ce cas (avec libération d'une molécule d'acide sulfurique pour deux molécules d'alun) les quantités respectives d'acide sont :

4gr.,9 pour 100gr. d'alun de chrome.
4gr.,9 pour 100gr. d'alun de fer.
5gr.,7 pour 100gr. d'alun d'alumine.

Pour l'alun de chrome, la quantité d'acide calculée, (4gr.,9) est plus forte que la moitié de celle trouvée (8gr.,435) avec l'alun dissous à froid ou dans de l'eau à 50° Elle est au contraire plus faible que cette moitié avec l'alun dissous dans l'eau bouillante qui titre 12gr.,8 d'acide sulfurique. Pour les deux autres aluns, les quantités d'acide calculées correspondent à peu près à celles trouvées, soit à 1 SO^3 libéré pour deux molécules d'alun.

Dans le cas de l'alun de chrome, on pourrait peut-être supposer qu'il se produit les réactions suivantes : dans une première phase sous l'influence de l'alcali, formation du sel basique vert analogue à celui obtenu par chauffage de l'alun violet, dans une deuxième phase, en présence de l'excès d'alcali, dédoublement de ce sel, considéré par RECOURA comme le sulfate du radical sulfochromyle et hydrate de sulfochromyle et acide sulfurique.

$2Cr^2O^3,\ 5SO^3 = (2Cr^2O^3,\ 4SO^3)SO^3$. Sulfate de sulfochromyle.
$(2Cr^2O^3,\ 4SO^3)SO^3 + 2KOH = SO^4K^2 + (2Cr^2O^3,\ 4SO^3)H^2O$. Hydrate de sulfochromyle.

Il y aurait donc au total $2SO^3$ libérés sous l'influence de l'alcali, ce qui correspondrait sensiblement à la quantité trouvée par le titrage de l'alun dissous à froid ou dans l'eau à 50°.

Du reste, on ne peut déduire exactement de ces titrages, la formule du sel basique formé, car la réaction est probablement incomplète.

B. — INFLUENCE DE L'ACIDITÉ DE L'ALUN DE CHROME SUR L'INSOLUBILISATION DE LA GÉLATINE.

Pour étudier l'influence de l'acidité de l'alun de chrome sur l'insolubilisation de la gélatine on a d'abord opéré sur l'alun de chrome pur, mais non neutralisé par un alcali.

Digitized by Google

Nous avons recherché dans ce cas l'influence de la concentration de la solution de gélatine et pour une même concentration l'influence de la quantité d'alun de chrome.

On a fait trois séries d'essais avec des solutions de gélatine à 5, 10, et 20 °/₀. Pour chaque concentration on a prélevé cinq portions de 20cc. et ajouté des quantités croissantes d'une solution d'alun de chrome à 20 °/₀: 1cc., 5cc., 10cc., 15cc. et 20cc.. Dans chaque flacon on a ramené le volume à 40cc. par addition d'eau. Après avoir laissé solidifier ces mélanges, on a essayé leur résistance à l'eau bouillante et on a constaté ce qui suit :

1° *En ce qui concerne la solidification de la gélatine :* pour une même quantité d'alun de chrome elle a eu lieu d'autant plus vite que la solution renferme plus de gélatine, et pour une même quantité de gélatine elle est d'autant plus rapide qu'il y a moins de sel de chrome.

2° *En ce qui concerne la résistance à l'eau bouillante:* avec la solution de gélatine à 5 °/₀, aucun des mélanges ne résiste à l'action de l'eau bouillante. Avec la solution de gélatine à 10 °/₀, les mélanges fondent à 100°, sauf ceux où l'on a employé 1 ou 5cc. de solution d'alun de chrome, avec la solution de gélatine à 20 °/₀, les mélanges résistent à l'action de l'eau bouillante.

A priori il paraît anormal que l'excès d'alun de chrome soit défavorable à l'insolubilisation de la gélatine.

L'alun neutralisé par un alcali jusqu'à formation d'un léger précipité persistant ne présente plus cette anomalie : l'insolubilisation de la gélatine croît jusqu'à certaine limite avec la quantité d'alun de chrome ajoutée, puis elle reste constante [1] :

Nous avons recherché quelle est pour une quantité déterminée d'alun de chrome neutre, la quantité maximum d'acide chlorhydrique (21° B.), que l'on peut ajouter à une solution de gélatine à 20 °/₀, sans en empêcher l'insolubilisation. Pour 20cc. de solution de gélatine à 20 °/₀, additionnés de 5cc. d'alun de chrome à 20 °/₀, neutralisés, cette quantité d'acide est de 0cc.,15.

Les résultats que nous avons obtenus en étudiant l'influence de la quantité d'alun de chrome non neutralisé sur l'insolubilisation de la gélatine peuvent paraître anormaux.

On ne conçoit pas a priori pourquoi un excès d'alun de chrome peut être défavorable à l'insolubilisation de la gélatine. Puisque cette anomalie ne subsiste pas lorsqu'on emploie de l'alun neutralisé par un alcali on peut supposer qu'elle est uniquement due à la réaction acide de l'alun de chrome. En effet, à partir d'une certaine teneur de la gélatine en alun de chrome, l'insolubilisation maximum est atteinte mais l'acidité croît au fur et à mesure que la quantité d'alun de chrome augmente. L'acide détruisant l'effet produit par l'alun, on conçoit que la gélatine tende à redevenir insoluble au fur et à mesure que la quantité d'alun de chrome acide augmente.

Conclusions.

Lorsqu'on voudra insolubiliser la gélatine par l'alun de chrome il conviendra donc, comme l'a indiqué Namias, d'additionner l'alun d'alcali, jusqu'à obtention d'un léger précipité persistant.

Dans le cas où l'alun de chrome entrera dans la composition d'un bain contenant en même temps d'autres substances, il faudra donc que la réaction du bain ainsi formé ne soit pas acide, si l'on veut obtenir le maximum d'effet sur la gélatine.

Lyon, Novembre 1902.

1. Les essais faits avec l'alun de chrome ont été répétés comparativement avec le sulfate, le nitrate et le chlorure chromique. On a trouvé que ces composés qui insolubilisent tous la gélatine dans les mêmes conditions que l'alun ne présentent aucun avantage sur ce dernier. Au contraire, comme ils cristallisent difficilement et seulement en liqueur acide, ils renferment des quantités d'acide libre variables. On devra donc pour neutraliser l'acidité de ces composés ajouter une quantité d'alcali variable et plus grande que pour l'alun.

Digitized by Google

L'ÉTAT ACTUEL

DE

L'INDUSTRIE CHIMIQUE DÉRIVÉE DES OS

PAR M. L. GROGNOT

Ingénieur Chimiste

L'os est la matière première de la fabrication des colles et gélatines d'os, du noir animal, des engrais et du phosphore. Une partie est en outre employée à la tabletterie.

D'après les quantités de viandes consommées dans Paris, on trouve, en comprenant les chevaux abattus, un chiffre d'environ 30.000 tonnes d'os par an, que cette ville seule peut fournir. La fabrication des colles d'os, dans toute la France, en consomme environ 50.000 tonnes, y compris les poudres d'os. La fabrication du phosphore en emploie également de fortes quantités, ainsi que la tabletterie. Il nous vient aussi de l'étranger des os calcinés et cendres d'os pour les engrais.

L'Amérique du Sud, l'Inde et autres pays nous importent de grandes quantités d'os, sous toutes les formes.

COMPOSITION CHIMIQUE DE L'OS. — L'analyse d'un os de bœuf débarrassé du périoste et de la graisse avait fourni à BERZELIUS la composition suivante :

Cartilage complètement soluble dans l'eau Vaisseaux	33,30
Phosphate de chaux tribasique et un peu de CaF^2	58,35
Carbonate de chaux	3,85
Phosphate de magnésie	2,05
Soude avec très peu de NaCl	2,45
	100,00

Cette composition théorique, sur un os de choix, ne représente pas très bien la composition moyenne des os utilisés par les fabricants de colle d'os, car l'os a subi diverses actions, telles qu'ébullition, fermentation, qui ont altéré la teneur des éléments. De plus, les os sont fournis par quantité d'animaux divers. Pratiquement, l'os ordinaire reçu dans les usines répond à l'analyse moyenne suivante en chiffres ronds :

Humidité	12
Matière organique	28
Phosphate de chaux tribasique et magnésie	44
Graisse	10
Carbonate de chaux, sable, etc	6
	100

L'humidité varie beaucoup suivant que l'os est dit de campagne ou de ville. Il y a dans l'os ramassé à Paris plus d'humidité et plus de graisse que dans l'os de campagne.

Le rapport de la matière organique au phosphate de chaux nous donne une indication utile pour suivre les variations de l'os, tant à l'achat qu'à la transformation dans les phases diverses du travail.

CLASSIFICATION DES OS. — Les os du commerce sont classés de la manière suivante :

I. *Os de cuisine.* — Se composent d'os de bœuf, veau, mouton, chevreau et quelque peu de volailles. Ils sont frais, secs ou fusés.

Les os frais sont plus ou moins chargés de chairs, nerfs, graisse, etc. Ils contiennent souvent jusqu'à 20 à 25 % d'eau. Les os secs sont surtout ceux dits de campagne. Leur teneur en eau est de 8 à 12 %. Ils sont généralement concassés et souvent dégraissés à l'eau par les livreurs, ce qui se reconnaît à la teinte farineuse que possède l'os extérieurement. Les os fusés sont impropres à la fabrication de la colle d'os, car la matière organique a disparu en grande partie, par suite de fermentation et exposition à toutes les intempéries. Les os fossiles rentrent dans cette catégorie.

Dans les os de cuisine, on trouve aussi des os de mouton, de chevreau avec poils, et des os de porc qui sont moins estimés.

2° *Os de cheval ou régie.* — Ces os donnent une colle moins bonne que celle des os de cuisine ; ils subissent une moins-value. On tolère jusqu'à 10 % de ces os au milieu des os de cuisine. La graisse et la colle qui en proviennent sont de qualité inférieure.

3° *Os terrés.* — Les os terrés sont ceux d'animaux, bœuf, cheval, qui sont restés un

Digitized by Google

certain temps en terre pour détruire la chair. Ce sont des os d'animaux infectieux qui ont pris une couleur bistre par suite du terrage. Ils subissent une dépréciation, car ils ne sont pas aptes à tous emplois. Le fabricant refuse ceux qui ont encore de la chair attenante.

Les os de cuisine retiennent également des débris de cornes, de cornillons, du verre, de la ferraille, de la terre, du pain. Un triage à la main sert à apprécier la valeur de la marchandise.

II. *Têtes de bœuf et mouton.* — Les têtes de bœuf ou caboches, et les têtes de mouton ou canards, rentrent dans la catégorie des os de cuisine, mais sont généralement vendues à part pour l'acidulateur.

III. *Dentelles et déchets.* — Ce sont les résidus du travail des os de tabletterie. Ces matières sont très recherchées pour l'acidulation et sont vendues séparément.

IV. *Cornillons.* — Les cornillons servent comme les dentelles pour l'acidulation. Ils sont frais ou secs. Les cornillons secs sont souvent fusés et alors ont une valeur moindre.

Les os, par suite des différentes matières qu'ils peuvent contenir à la réception, sont donc classés et triés pour que les opérations qu'ils ont à subir fournissent des produits satisfaisants.

Triage. — Le triage s'effectue au moyen de tables à secousses mues mécaniquement ou au moyen de grands blutoirs, l'un ou l'autre outil étant armé de grillages à mailles de 10^{mm}. On sépare ainsi la terre et les petites esquilles qui tombent à travers le grillage, tandis que les cornes, verres, ferraille, etc., sont séparés à la main soit sur la table à secousses ou sur une table tournante située au bout de la table à secousses ou du blutoir. On se contente généralement de recevoir les os directement sur une toile sans fin inclinée, le long de laquelle les trieuses sont disposées. Le mouvement de la toile s'effectue lentement afin de donner le temps de trier et son inclinaison permet de monter les os jusqu'à l'orifice d'un concasseur. Avant de tomber dans le concasseur, les os sortant de la chaîne arrivent sur un plan étroit en fer, incliné à 45°, divisé en deux parties soudées par une bande de cuivre. Chacune de ces parties correspond à l'un des pôles d'un fort électro-aimant situé en dessous. Il s'ensuit que si du fer vient à tomber sur le plan incliné, il est retenu et éliminé par la trieuse qui l'avait laissé passer sur la chaîne. Dans cette méthode de triage, la terre suit nécessairement l'os dans le concasseur, néanmoins une bonne partie de la terre n'est pas chargée sur la chaîne quand le chargeur emploie comme pelle une fourche à dents rapprochées en pelletant la matière, versée sur une tôle perforée, couvrant une fosse où la terre se réunit. — Quoique cette terre soit éliminée dans la suite des opérations, il est toujours plus avantageux de l'enlever avant le broyage, afin de ne pas avoir de matières pulvérulentes tant dans le dégraissage que dans les autoclaves à colle. Il y a peu de matières utiles dans ces terres, dont on enlève les esquilles d'os par un blutage plus fin. Elles entrent en composition avec les poudres d'os pour engrais.

Concassage d'os. — Deux sortes d'outils sont employés avec avantage pour concasser les os, l'un à marche lente, qui est le broyeur à dents, dont un bon type est celui de Houzeau, de Reims, et le broyeur centrifuge à grande vitesse, tel que celui construit par Weidknecht. — Il est bon d'avoir plusieurs broyeurs successifs ayant des pièces de rechange pouvant se remplacer vivement.

Le premier broyeur est dégrossisseur et le second finisseur.

1. *Type à marche lente.* — Il est constitué par deux gros cylindres, formés par des tourteaux épais, circulaires, dentés, et à dents un peu obtuses, alternant avec des tourteauxn on dentés, de même épaisseur, mais d'un diamètre moindre de la hauteur de deux dents : l'ensemble des tourteaux est monté sur un axe hexagonal en acier. Les cylindres sont disposés de telle sorte que les dents de l'un correspondent à la partie circulaire de plus faible diamètre de l'autre. Ils sont distants de la quantité voulue pour casser plus ou moins gros. A cet effet, ils sont commandés par des engrenages en acier, à dents profondes, permettant un certain déplacement. L'un des cylindres est à coussinets mobiles pouvant glisser, si la résistance à vaincre est trop grande, et rappelés à leur position initiale par un système de ressorts. Un bon volant est nécessaire pour vaincre les résistances passagères. Le type imaginé par Houzeau, de Reims, est dans d'excellentes conditions, étant construit en acier dur. Laurent et Collot, à Dijon, font ce genre de broyeur. Ceux construits par Krupp atteignent le même but et sont d'une fonte spéciale très dure. On a deux broyeurs, l'un à la suite de l'autre, avec chaîne à godets pour l'alimentation du second broyeur, à moins de disposer les deux paires de cylindres sur le même bâti. Le second broyeur a les dents plus courtes et a ses cylindres plus rapprochés. Il faut que les plus gros morceaux sortant du deuxième broyeur ne soient pas plus gros qu'un petit œuf de poule pour avoir un bon dégraissage subséquent.

2. *Type à grande vitesse.* — Dans ce genre, nous avons ceux de F. Weidknecht, de Ch. Golay et Carter. — Voici la description du broyeur Weidknecht, qui est excellent. Ce broyeur se compose d'un bâti proprement dit en fonte très résistante en deux pièces,

Digitized by Google

la partie inférieure ou socle et la partie supérieure, chapeau ; ces pièces, à leur partie de contact, sont rabotées, le chapeau est maintenu au bâti, d'un côté, par une articulation formant charnière, de l'autre côté, par un boulon articulé ; cette disposition permet à un seul homme de visiter l'intérieur de l'appareil ou de changer la grille en quelques minutes ; il lui suffit, en effet, d'un coup de clé pour desserrer le boulon articulé, de le renverser et de lever le chapeau qui s'articule sur son axe.

Les paliers sont à grande portée et à graissage constant. En outre, afin de diminuer la surface de frottement de l'arbre, les embases sont supprimées, et pour maintenir le jeu latéral, les embases sont remplacées par des vis de butées qui sont disposées à chaque extrémité de l'arbre et en contact avec les grains trempés, ajustés en conséquence dans les bouts de l'arbre.

L'arbre ainsi maintenu reçoit, en son milieu, un manchon ou moyeu sur lequel sont disposés des leviers fixes ; au bout de ces leviers viennent se fixer des *marteaux articulés* qui font fonction de fléaux, l'articulation permet aux marteaux de se replier en marche si un corps étranger ou un excès de produit était introduit dans l'appareil ; la mobilité a également pour but d'empêcher l'arrêt de la machine par suite de la chute de la courroie si l'alimentation n'est pas faite automatiquement ; en effet, les marteaux se reployant permettent, et cela sans effort, à la matière déjà à finesse de passer par la grille formant tamis, disposée dans la partie inférieure du bâti ; l'appareil ainsi dégagé, l'arbre reprend sa vitesse normale, sans avoir à subir d'arrêt.

Les marteaux forment aussi volant, emmagasinant la force vive.

L'appareil est garni, dans son intérieur, sur les faces latérales, de plaques en acier dentelées de grande dureté, elles sont maintenues par des boulons afin d'en permettre le remplacement facile, le prix de ces pièces est peu élevé. Le chapeau ou partie supérieure est agencé de la même façon sur ces faces latérales, il possède en outre, sur le plafond, des garnitures également disposées en saillie et fixées par des boulons.

Sur l'arbre, en un endroit disposé à cet effet, se trouve la poulie de commande.

L'appareil est en somme très résistant et les pièces usées faciles à remplacer.

Il n'y a pas d'échauffement, malgré la vitesse, car la ventilation due au mouvement est très énergique.

La finesse du produit ne dépend que de la dimension de la grille qui, pour les os, est composée de barreaux très espacés à travers lesquels les marteaux font passer la marchandise.

Un broyeur à barreaux moins espacés sert de broyeur finisseur et, comme précédemment, une chaîne à godets sert à alimenter le deuxième par le concassage du premier.

On a prétendu que les concasseurs, agissant par choc, développent plus de chaleur qu'il ne faut. Avec des concasseurs tels que celui décrit, marchant à grande vitesse et faisant dans une journée un travail considérable avec des *barreaux de grille très espacés*, nous n'avons jamais vu la température s'élever plus que dans un concasseur à cylindres dentés, car la ventilation est très énergique et le frottement réduit par la grandeur des passages.

Extraction de la graisse d'os.

Après que les os ont été concassés et bien ouverts pour permettre la sortie de la graisse, on obtient celle-ci par trois procédés qui sont : 1° dégraissage à l'eau ; 2° dégraissage à la vapeur ; 3° dégraissage à la benzine.

Le dégraissage à l'eau ne donne guère plus du tiers de la graisse contenue dans les os, avec une perte en gélatine provenant des parties superficielles de l'os. Il est vrai que cette gélatine est de mauvaise qualité. Par contre, la colle d'os venant d'os dégraissés à l'eau est supérieure à celle obtenue par les autres procédés. Le dégraissage à la vapeur donne plus de graisse que le dégraissage à l'eau, mais il y a une perte sensible en gélatine. Ce procédé ne convient guère que pour faire des engrais, ou poudre d'os, et non pour l'extraction de la colle. Enfin, l'extraction à la benzine du suif d'os donne la totalité de la graisse contenue à 1/2 °/₀ près, et, à ce point de vue, il est très avantageux, mais les os fournissent une colle de moins bonne qualité que celle obtenue avec le dégraissage à l'eau. Néanmoins, avec certaines précautions dont nous parlerons, on peut obtenir de bonnes colles.

1° *Procédé de dégraissage à l'eau.* — Ce procédé est le plus ancien et rappelle l'écumage du pot-au-feu. Dans une chaudière cylindrique en fonte, un peu plus large du dessous que du haut, on introduit, au moyen d'une grue, un panier en tôle perforée pouvant contenir environ 500^{kg} d'os. Le fond de ce panier, perforé de même, peut s'ouvrir en deux parties semi-circulaires maintenues par des charnières sur une barre transversale divisant le panier en deux parties égales. Des crochets servent à fermer ces deux portes pour le chargement. Le panier est cylindrique, un peu plus petit de diamètre que la cuve qui le contient et

Digitized by Google

moins haut de 15cm. Un fort cercle à la partie supérieure maintient la tôle et porte quatre fortes poignées par lesquelles le croisillon de la grue peut le lever.

La cuve en fonte est perforée à environ 6cm. de son bord supérieur d'une série de trous de 20mm. de diamètre correspondant à une sorte de gorge hydraulique circulaire venue de fonte, de 10cm. de large, profonde de 12mm. et de même niveau que la cuve. Cette rigole offre une partie plus évasée semi-circulaire d'environ 20cm. de diamètre, dans laquelle doit se réunir la graisse. Elle fait office de récipient florentin, car un tube en fer vissé au-dessous, long de 50cm. dans la partie descendante, fait un coude en remontant verticalement à la hauteur des trous situés sur la cuve; il présente une petite courbure pour écouler l'eau au dehors, tandis qu'un tube droit vissé sur la paroi verticale de l'évasement de la rigole permet à la graisse de sortir, car ce tube est au niveau des trous et par conséquent de la couche de graisse Il s'ensuit que cette rigole ou gorge permet de séparer d'une manière constante l'eau de la graisse.

Le panier étant donc chargé dans la cuve à dégraisser avec ses os, on fait arriver de l'eau pour le baigner, et on fait barboter de la vapeur dans le fond par un tube circulaire perforé maintenu contre l'intérieur de la paroi, dans l'espace laissé vide entre le panier et la cuve.

L'eau arrivée à près de 100°, fait monter la graisse d'os qui vient à travers les trous dans la rigole en même temps que l'excès d'eau.

La graisse, comme nous venons de le dire, sort constamment de la rigole par le tube horizontal de sortie, tandis que l'eau située à la partie inférieure sort par le tube recourbé, sans prendre de graisse. On peut aider à la sortie de la graisse au moyen d'une poussée superficielle ou bien au moyen d'une palette mue mécaniquement, portée sur un arbre vertical fixé sur la paroi de la cuve, pouvant prendre un mouvement de rotation et d'élévation, lors de la fin de l'opération, pour laisser le panier sortir librement. On laisse les os au dégraissage à l'eau environ 1h. 1/2 à 2h., après quoi on les sort du panier pour les passer au laveur. Certains fabricants rendent l'eau de dégraissage légèrement acide par l'acide sulfurique, afin de dégager la graisse de ses combinaisons calcaires. On retire de 2 à 4 °/o de suif suivant les os.

La graisse obtenue contient beaucoup d'impuretés. Il faut donc la purifier.

Purification de la graisse d'os. — La graisse des os frais est naturellement plus blanche que la graisse des os ordinaires de campagne. On la purifie en la traitant dans un bac en bois doublé de plomb, par de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, dont il ne faut pas d'excès. On chauffe donc la graisse et l'eau acidulée par un barboteur de vapeur qui brasse l'ensemble. Au bout de peu de temps, le suif se présente clair et sans trouble à la cuillère. On ferme la vapeur et on laisse reposer. La combinaison de suif, de gélatine, chaux carbonatée et phosphatée et acides gras combinés à la chaux est détruite ; la gélatine est dissoute et oxydée par l'acide, et la chaux se précipite à l'état de sulfate de chaux avec des impuretés diverses. Après repos suffisant, on sépare la couche de suif au moyen d'un tuyau articulé attenant au robinet de soutirage. Ce tuyau permet de prendre graduellement la couche graisseuse pure, puis on rejette les eaux et sulfate de chaux.

La graisse purifiée tombe par le robinet dans une cuve en bois, ou bois doublé en plomb, où elle est reprise par un lavage à l'eau bouillante ou seulement tiède. Après quoi, on laisse reposer et soutire comme ci-dessus directement dans les fûts pour les usages de la savonnerie ou de la stéarinerie.

On blanchit souvent aussi le suif par le moyen suivant : On ajoute au suif fondu et mélangé de 1/3 de son volume d'eau 2,5 °/o de chlorate de potasse, on porte le tout à 80° environ et on ajoute une quantité déterminée d'acide muriatique, pour la décomposition totale du chlorate. On met un excès de cet acide pour neutraliser les combinaisons calcaires.

Le suif se trouve épuré et blanchi avec 2,5 °/o de chlorate et on obtient la demi-teinte; avec 5 °/o de chlorate, on a une blancheur de suif analogue à celle du saindoux.

On lave plusieurs fois avec de l'eau jusqu'à ce que les eaux de lavages ne contiennent plus de chlore, ce que l'on reconnaît avec le papier ioduré. — Le blanchiment à la lumière est assez énergique : il faut pour cela couler le suif dans des bacs peu profonds que l'on soumet à la lumière. Le battage en présence d'air ozoné constitue aussi un mode de blanchiment.

2° *Dégraissage à la vapeur.*—Le dégraissage des os par la vapeur s'effectue au moyen de l'appareil Fuller. L'appareil se compose d'un grand cylindre en fonte ; l'ouverture supérieure sert pour l'introduction des os, l'ouverture inférieure pour leur évacuation. Ces ouvertures sont fermées par des couvercles articulés, comme dans tout autoclave. L'admission de la vapeur a lieu à la partie supérieure et l'évacuation de la graisse à la partie inférieure au moyen de tubulures et robinets situés près des ouvertures. On fait donc agir la vapeur sous faible pression : celle-ci entraîne la graisse avec elle, et après 1h. le dégraissage

Digitized by Google

est opéré. On obtient ainsi la moitié de la graisse contenue dans l'os. Ce procédé donne lieu à une perte de gélatine d'autant plus élevée que la première est plus forte. Les os traités ainsi ne sont propres qu'à la conversion en engrais. L'auteur sort également la gélatine par le même digesteur ; mais ces deux opérations, dégraissage et colle, doivent avoir lieu en deux phases différentes, entre lesquelles le lavage des os doit être compris, pour avoir des produits convenables. — MM. Bang et Ruffin ont préconisé l'action de la vapeur unie à un turbinage. On peut sortir ainsi dans une turbine centrifuge la graisse d'abord avec un peu de gélatine, puis la gélatine. Ce procédé n'a pas été adopté par l'industrie : on l'a appliqué cependant au dégraissage des résidus de poissons.

3° *Dégraissage par la benzine.*— Depuis longtemps on a songé en France à dégraisser les os par les dissolvants volatils : Deiss employait le sulfure de carbone et un appareil très bien compris se trouve décrit par A. Payen (*Précis de Chimie industrielle*, atlas pl. II). Comme on avait vu que les os dégraissés au sulfure de carbone donnaient des colles de mauvaise qualité, le procédé ne put prendre de l'extension. En 1871, M. H. Vohl proposa le canadol comme succédané avantageux du sulfure de carbone. Puis, en 1876, M. Br. Terne prit un brevet en Amérique pour l'extraction par la benzine de pétrole, et c'est M. Fr. Seltsam, à Forchheim, qui fut le promoteur de cette industrie en Europe, que beaucoup de fabricants adoptèrent.

La benzine de pétrole offre en effet des dangers moindres que le sulfure de carbone et sa condensation est plus facile, puisqu'elle bout à une température plus élevée.

Procédé Seltsam (fig. 1, 2, 3). — Le procédé Seltsam a pour but de dégraisser les os avec de la benzine de pétrole, en n'employant que fort peu de dissolvant, 16,66 °/₀ du poids des os contenus dans l'extracteur. Le matériel consiste en un extracteur A, chaudière cylindrique de 4m. de haut et 2m.,20 de diamètre, avec fonds bombés, grille portant une tôle perforée de trous coniques à peu de distance du fond inférieur, au niveau de laquelle se trouve un trou d'homme de déchargement. Un trou d'homme supérieur sert au chargement. Ces orifices sont obturés par des couvercles à articulations pouvant être serrés solidement par des boulons articulés. B est le distillateur, C le réservoir de benzine, D le condenseur, E le bac à eau de refroidissement, F une pompe à air, G le séparateur d'eau et de benzine. Ces appareils sont reliés entre eux par les tuyaux et robinets figurés. Voici la description d'une opération :

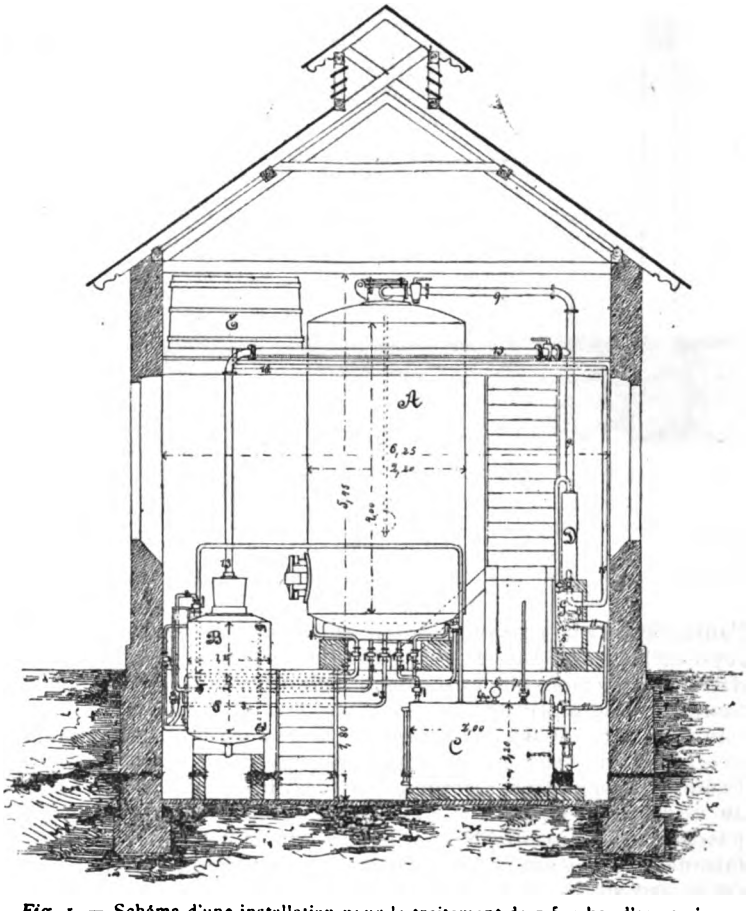


Fig. 1. — Schéma d'une installation pour le traitement de 7.500 kg. d'os par jour Procédé Seltsam (Forchheim) Bavière. *D.R.P.*, 10.196.

On commence par faire couler dans l'extracteur 80 à 100 l. d'eau en vue de protéger les robinets et le fond contre la corrosion due à la graisse. Ensuite on répand uniformément 7 à 8 sacs d'os concassés privés de poussière. Après quoi, on introduit dans le trou d'homme de déchargement un couvercle en bois pour que les os ne pénètrent pas dans cet orifice. On charge ensuite l'autoclave au moyen d'un entonnoir. Dès qu'il est chargé avec 1/4 des os, on introduit la benzine au moyen de la pompe à air, qui la comprime

Digitized by Google

du réservoir dans l'autoclave où elle arrive par le fond et se répand sur la première couche d'os. On continue le remplissage pendant l'injection. Quand toute la benzine est refoulée dans l'autoclave, on ferme le robinet d'introduction, on arrête la pompe et on ouvre les robinets qui étaient restés fermés sur le réservoir. Pendant ce temps, on aura chargé les 3/4 des os et l'on peut commencer à chauffer la benzine au moyen d'un serpentin inférieur. Quand l'autoclave sera complètement chargé, la benzine sera presque à l'ébullition. Alors on ferme l'autoclave, l'air déplacé par les vapeurs plus lourdes de benzine se rend dans le condenseur et au séparateur d'où il s'échappe dans l'atmosphère. On laisse passer les gaz jusqu'à apparition de benzine condensée. Puis on ferme le robinet supérieur et on porte

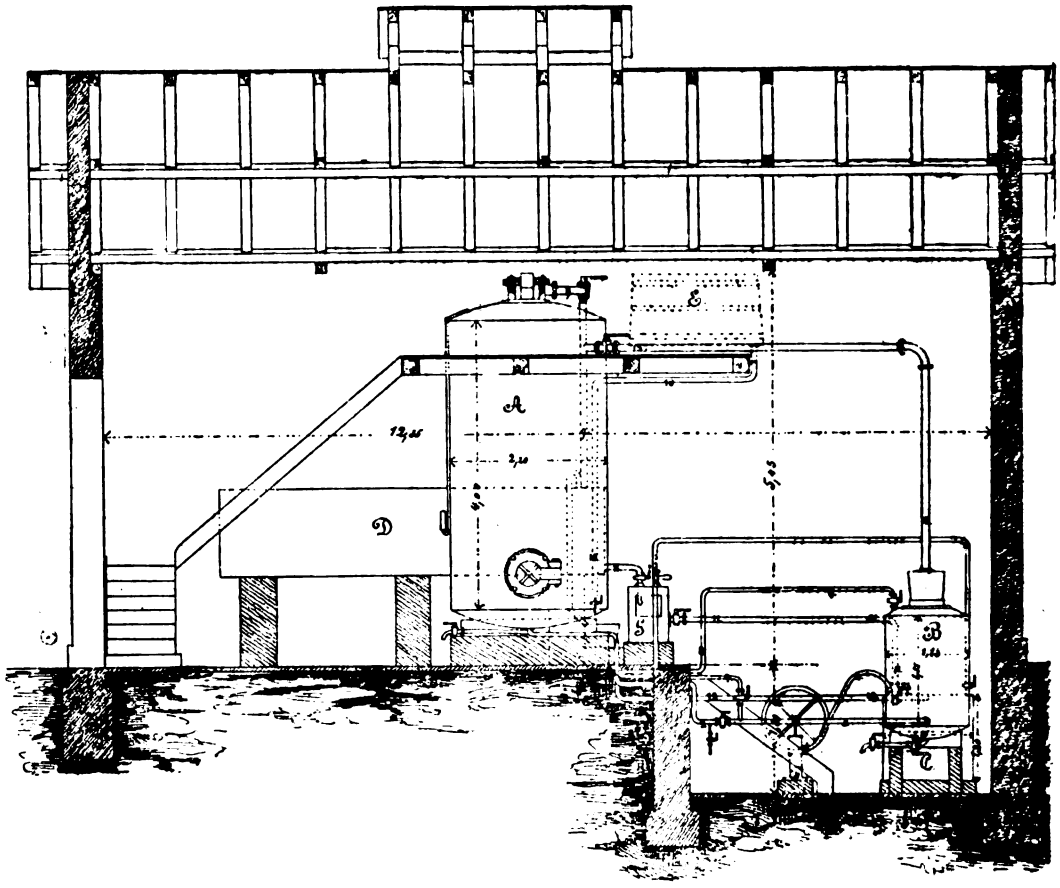


Fig. 2. — Extraction des os par le procédé SELTAM (coupe).

l'autoclave à 1 1/2 atmosphère de pression. Après quoi, on ferme tous les robinets et laisse reposer la chaudière jusqu'au lendemain matin. Pendant la nuit, la benzine se condensera dans la chaudière en entraînant avec elle la graisse dans le fond. Le matin de bonne heure, on introduit une pression de vapeur d'une atmosphère dans le serpentin, puis on ouvre le robinet d'écoulement de la graisse allant du fond de l'extracteur au distillateur jusqu'à un niveau de l'indicateur. Alors on ferme ce robinet. Après 10 minutes, on chasse l'eau d'interposition restant sur le fond inférieur du distillateur. Puis on distille la graisse au moyen du serpentin. Pendant ce temps, le reste de la graisse benzinée de l'autoclave passe à 1 1/4 d'atmosphère. On laissera le manomètre à ce point et on ouvrira le robinet faisant passer la graisse au distillateur, cela graduellement au fur et à mesure qu'il y a baisse de niveau au distillateur.

S'il y avait trop de mousses, on les abattrait au moyen de vapeur filtrant à travers une pomme d'arrosoir au-dessus de la couche liquide.

Quand tout ce qui était dans la chaudière est passé au distillateur, on ferme la communication et on ouvre le gros robinet supérieur de l'extracteur, ce qui permet à la benzine contenue de sortir, de se condenser et de retourner au réservoir en passant par le séparateur. Quand la pression a cessé et que la distillation de la benzine de l'autoclave s'arrête, on admet de la vapeur directe sous le faux fond pour évacuer les dernières parties de ben-

Digitized by Google

zine qui imprègnent l'os. Pendant ce temps, on arrête le distillateur. On continue d'évacuer la benzine jusqu'à ce qu'il n'en passe plus. A la fin, on ouvre un peu plus la vapeur directe, pour mieux évacuer le restant. On ouvre finalement le trou d'homme supérieur, puis l'inférieur et l'on procède à la sortie des os. On reprend alors la distillation interrompue, puis on aide au départ de la benzine contenue dans la graisse par injection de

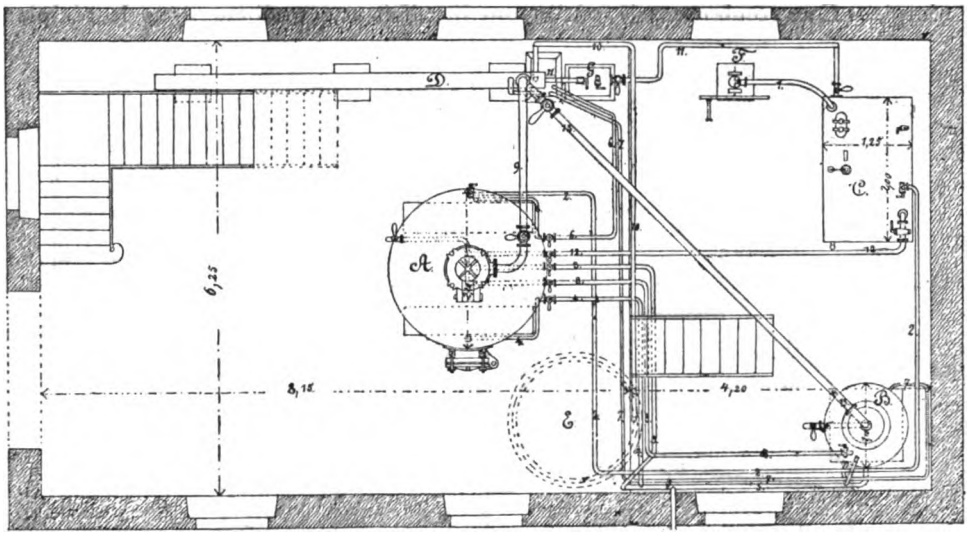


Fig. 3. — Extraction des os par le procédé SELTSAM (plan).

vapeur directe, et quand il ne passe plus à la condensation que de l'eau distillée, l'opération est terminée. On sort la graisse qui est purifiée comme nous l'avons dit pour la graisse à l'eau.

Dans le procédé SELTSAM, on obtient seulement 6 à 7 °/₀ de la graisse contenue dans l'os supposé à 10 °/₀. La pression est nuisible à la fabrication de la colle d'os et l'opération est longue. La perte en benzine est faible, environ 20 à 25kg. pour 7.500kg. d'os. Il n'y a pas non plus forte dépense en combustible. Ce procédé offre donc certains avantages. Les plus grandes précautions doivent être prises contre l'explosion. L'usine SELTSAM a été détruite par suite d'une explosion due à l'inflammation des vapeurs de benzine provoquée par un bec de gaz situé en dehors du bâtiment.

Aussitôt que l'on a vu le procédé SELTSAM réussir, il s'est créé beaucoup d'autres méthodes d'extraction dérivées du même principe, que nous allons passer en revue.

Procédé LEUNER, de Landshut (fig. 4). — M. A. LEUNER évite toute pression pour l'extraction de la graisse d'os. La benzine n'est que le 1/6 du poids des os. Ce procédé est meilleur au point de vue de l'extraction subséquente de la colle d'os, car la matière est moins altérée.

Le procédé consiste essentiellement à faire précéder l'opération du dégraissage, d'abord par une action de la vapeur d'eau destinée à chasser l'air des os et à rendre la graisse plus ramollie. Ensuite les os sont soumis non seulement à l'action de la vapeur des dissolvants, mais à celle de la vapeur d'eau qui favorise l'action dissolvante des vapeurs de benzine. Notons que le mélange de benzine et de vapeur d'eau passe à la distillation à une température plus basse que le point d'ébullition de la benzine.

L'appareil digesteur A à faux fond perforé *aa* est chargé d'os et fermé hermétiquement jusqu'au robinet *p*. De la vapeur d'eau directe y est introduite par le tube *h* et après avoir expulsé l'air de l'appareil, le rodinet *p* est fermé et la pression de la vapeur est convenablement élevée. Les cellules osseuses se ramollissent et la graisse qu'elles renferment devient plus soluble. Après avoir maintenu pendant un certain temps une pression convenable, celle-ci est ramenée à la pression de l'air extérieur en coupant l'admission de la vapeur et en ouvrant le robinet *p*. L'eau de condensation est alors vidée par le robinet *d* pour servir de nouveau dans le même but.

L'appareil ou réservoir B est convenablement rempli de volumes égaux d'eau et de benzine ou d'un autre agent liquide volatilisable et capable de dissoudre les corps gras, l'eau formant la couche inférieure dans laquelle débouchent les tubes *l* et *n*.

Après la fermeture des robinets *p* et *d*, on ouvre d'abord ceux *g* et *i* et on établit ainsi

Digitized by Google

la communication avec le récipient *c* et le condenseur de retour D. En ouvrant ensuite les robinets *q* et *r*, le contenu de B est transvasé dans l'appareil A et après les avoir fermés, le réservoir B est chargé de nouveau de la même quantité d'eau.

La couche d'eau inférieure de l'appareil A est alors chauffée au moyen de vapeur d'eau et la chaleur dégagée se communique à la couche de benzine supérieure.

L'appareil se remplit donc des gaz ou vapeurs de benzine qui se rendent par le tube *s* et le récipient C au condenseur D, où ils sont liquéfiés et retombent dans le récipient C.

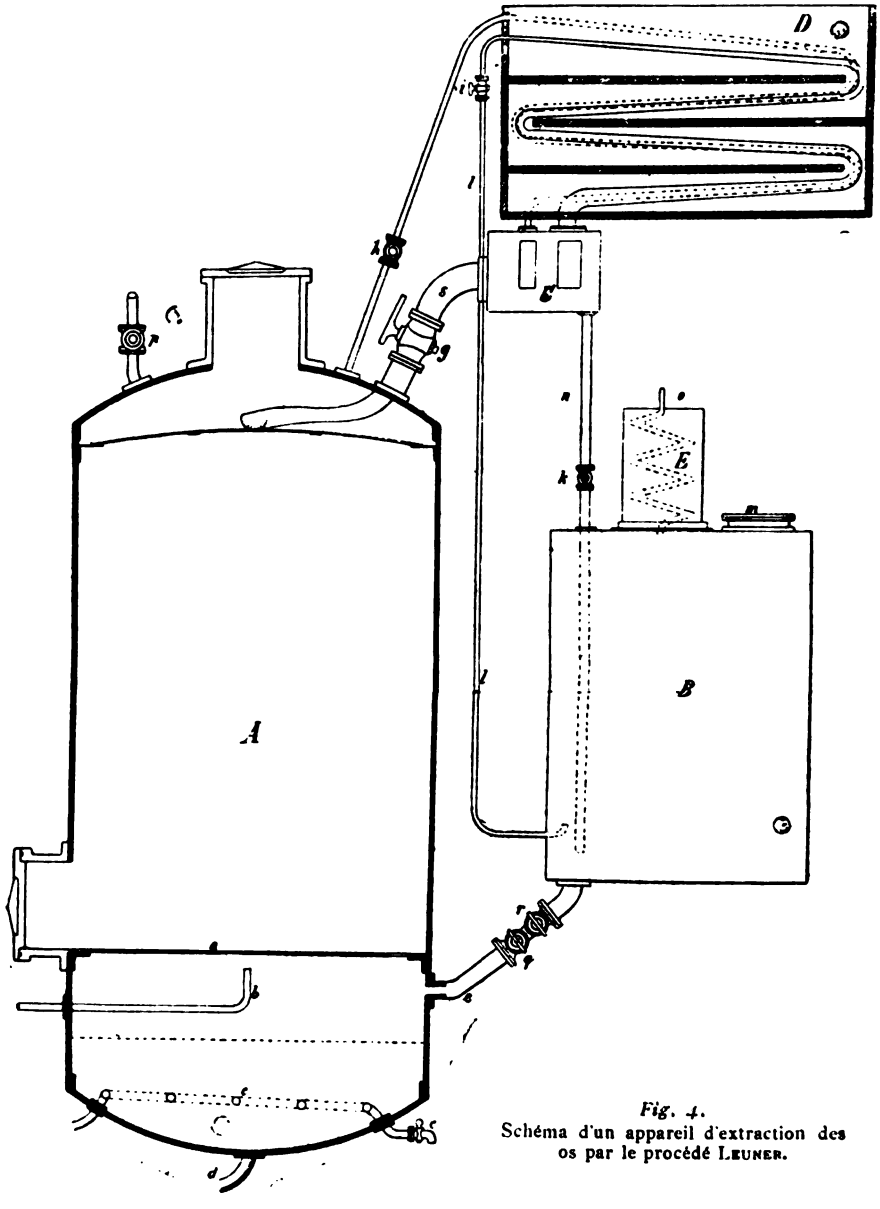


Fig. 4.
Schéma d'un appareil d'extraction des os par le procédé LEUNER.

Aussitôt que le niveau dans le récipient C s'est élevé jusqu'à l'embouchure du tube *s*, la benzine liquéfiée commence à se rendre par le tube *s* dans l'appareil A et en y traversant une disposition servant à diviser le liquide elle arrose les os et les baigne de toute part. Les vapeurs d'eau engendrées en même temps, participent également à cette circulation et favorisent l'action dissolvante. Les vapeurs qui ne sont pas complètement condensées passent par le tube *l* et entrent par dessous l'eau, dans le réservoir B, et, comme ce dernier ne communique avec l'air extérieur que par un petit condenseur à serpentin de retour E, il s'en suit que le surplus des gaz qui avait pu s'échapper y est condensé et ramené dans l'appareil B.

Digitized by Google

Après avoir exposé les os pendant quelque temps à la circulation et à l'action continue des vapeurs d'eau et de benzine liquéfiée, on ouvre le robinet *h*, on ferme celui en *g* et on fait fonctionner le second serpentin pointillé du réfrigérant D comme appareil distillatoire. En ouvrant le robinet *k* qui débouche par dessous l'eau, dans le réservoir B, la benzine condensée se rend de C en B. Les tubes de retour du condenseur D agissent également sur les vapeurs, qui pourraient s'accumuler en C, tandis que le petit condenseur E empêche les gaz qui se trouvent en B de s'échapper dans l'établissement.

Par une ébullition prolongée du liquide en A, toute la benzine est expulsée ou évaporée et recueillie en B. Aussitôt qu'il n'y a que de l'eau qui distille, ce qui peut être constaté par des verres d'observation ou des judas vitrés, le dégraissage est terminé.

L'eau et les matières grasses sont alors retirées de l'appareil A par le robinet *d*, la graisse est séparée du liquide qui contient de la gélatine et ensuite on procède à la cuisson des os pour colle.

Cet appareil est le plus simple, il y a peu de robinets et tuyaux, peu de benzine en œuvre, les chances d'explosion sont très réduites. Tout le travail avec extraction complète de la colle est fini en 12h. Nous remarquerons cependant que la colle qui provient de cet appareil n'a pas la beauté des colles fabriquées dans un autre appareil spécial et ne peuvent convenir, par suite du défaut de lavages, à la clientèle française. A part cela, le procédé Leuner est remarquable par sa simplicité. Le rendement est satisfaisant.

Procédé Richter, de Silésie. — Ce procédé est l'équivalent de celui de Seltsam, quant au rendement. L'appareil est plus compliqué. La benzine est de 1/4 à 1/5 du poids des os. En voici la description succincte :

Les os à dégraisser sont introduits dans deux autoclaves A et B. Ils reposent sur un double fond. Au début d'une opération, il n'y a que la chaudière A qui fonctionne. Une pompe à air ayant fait le vide dans A, on laisse monter de l'eau jusqu'à une certaine hauteur dans le compartiment et on chauffe au moyen d'un serpentin : l'eau ne tarde pas à entrer en ébullition et comme la pompe à air continue à fonctionner, on laisse monter un courant de benzine dans l'autoclave extérieur. La benzine se volatilise, on arrête l'arrivée de vapeur, on suspend le fonctionnement de la pompe, puis on fait arriver un courant d'eau froide dans l'enveloppe. La benzine se condense et retombe chargée de suif en dissolution. Après égouttage suffisant, on arrête le courant d'eau froide et on chauffe l'autoclave. Alors la benzine se vaporise à nouveau et va se condenser dans la chaudière B. On soutire le suif liquide. On vide par un trou d'homme, situé au niveau de la grille, et on charge d'os neufs le récipient A. On fait alors arriver la benzine de B en A d'une manière inverse. Le travail est ainsi continu. On peut reprocher à ce système, l'embarras que donne le trou d'homme de déchargement et la tuyauterie pour traverser une double enveloppe, comme aussi de ne pouvoir se rendre compte des rivets qui viendraient à se perdre sous cette enveloppe.

La condensation de la benzine dans l'autoclave s'effectue plus facilement le long des parois que dans l'intérieur, d'où naît un défaut d'épuisement uniforme. Cet ensemble évite l'emploi du condenseur et réservoir spécial de benzine.

Procédé W. Büttner, de Gummersbach. — L'appareil de W. Büttner est caractérisé par la circulation du dissolvant d'une

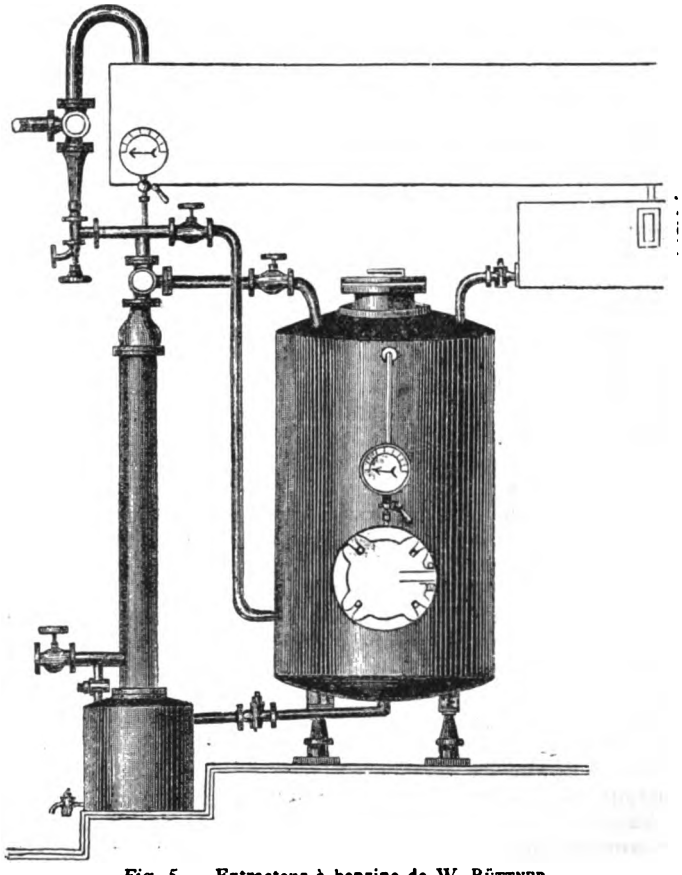


Fig. 5. — Extracteur à benzine de W. Büttner.

Digitized by Google

manière continue de haut en bas à la manière de l'appareil PAYEN. Il expulse l'humidité des os à traiter au moyen de circulation de gaz chaud, et emploie ensuite le vide avant d'introduire le dissolvant. La benzine sortant du condensateur circule sur les os et tombe en bas avec la graisse dissoute. Cette opération se répète aussi longtemps qu'il y a de la graisse à extraire. L'humidité des os dissoute par ces passages dans la benzine, se sépare à l'état d'eau dans le condenseur, de sorte que la matière se dessèche par les passages successifs de dissolvant. Le mélange d'humidité et de benzine plus lourd que la benzine tombe normalement, de sorte que la benzine pure qui vient à la partie supérieure, s'introduit plus facilement dans les pores et dissout mieux la graisse.

L'opération terminée, la benzine est chassée des os, en produisant le vide dans l'appareil au moyen d'un aspirateur d'air, sans intervention de vapeur directe ultérieure. Les os sortent secs de l'appareil, ce qui est un avantage.

L'épuisement des os est bon et peut s'effectuer à 1/2 % près. La durée de l'extraction est d'environ 8 heures ; l'extraction avec dessiccation, d'environ 12 heures. Les os ne perdent pas de gélatine, parce que l'on remplace la vapeur directe pour chasser la benzine par le vide. L'ensemble de l'appareil nous paraît satisfaisant.

Procédé MERTZ, de Brünn. — L'appareil MERTZ consiste en un récipient dont le fond est pourvu d'un serpentin à vapeur, et dans lequel se trouve le réservoir dans lequel les os sont introduits par le trou d'homme. Le réservoir, combiné avec le réfrigérant, renferme la benzine qu'on fait passer et qui, chargée de graisse par lixiviation, est transportée par un siphon (genre SOXHLET), dans le distillateur aussitôt que son niveau dépasse une certaine hauteur. Dans ce distillateur la benzine s'évapore, les vapeurs montent et en passant le long des parois du réservoir, en échauffent le contenu; elles se condensent dans un serpentin se trouvant en haut et retombent sous forme de liquide chaud dans le réservoir, pour repasser dans le distillateur aussitôt que la hauteur est atteinte.

On n'interrompt cette circulation automatique qu'après avoir constaté l'accomplissement de l'extraction au moyen d'un échantillon. On interrompt l'affluence de l'eau réfrigérante dans le serpentin, les vapeurs de la dissolution, s'écoulant dans le distillateur, arrivent dans le réfrigérant pour se condenser, et rentrer à l'état liquide dans le réservoir. Les dernières parties du dissolvant restées dans l'extrait et dans les produits dégraissés sont ensuite chassées par la vapeur directe.

On fait écouler la graisse, tandis que l'extracteur est vidé.

L'extraction se fait sans pression dans cet appareil et les os sortent secs. Tout est combiné pour la simplicité et un prix réduit, mais les réparations sont plus difficiles que dans les autres appareils et on ne peut pas faire des extracteurs d'une trop grande contenance. Il faut compter 8h. par opération. La perte en benzine est faible comme dans le BÜTTNER.

Procédé Henri HIRZEL, de Leipzig-Plagwitz. — L'appareil HIRZEL produit l'extraction par passage continu du liquide dissolvant sur les os. Une pompe à vide est disposée pour faire le vide avant l'extraction et aussi pendant le départ de la benzine qui imprègne les os.

Procédé SCHLEICHER. — Ce procédé est un perfectionnement à l'appareil SELTSAM. Il en diffère en ce l'on met en œuvre le double de benzine au moins, et qu'on opère avec une pression très faible. Les os chargés dans l'extracteur sans eau, on fait arriver de la benzine par le fond. On porte à l'ébullition, de sorte que les vapeurs de benzine déplacent l'air qui se rend dans le séparateur et de là dans l'atmosphère. Quand la benzine commence à se manifester à la sortie du condenseur, on ferme le robinet supérieur et on monte à une pression de benzine d'environ 1/2 à 1 atmosphère, puis on injecte par un système de tubes perforés répartis uniformément, sous le fond supérieur, de la benzine refoulée par une pompe prenant au réservoir. On injecte ainsi par une pompe 500kg. de benzine venant du réservoir. Cette benzine entraîne avec elle les vapeurs de benzine existantes, les condense et lessive ainsi à chaud les os. Après un repos de 20 minutes, on injecte une charge semblable de benzine, nouveau repos de même temps et ainsi de suite jusqu'à ce que 15 charges semblables soient passées par affusions successives avec repos dans les intervalles. La benzine tombe donc à chaque fois en entraînant la graisse et le lessivage est complet. Pendant le même temps, on admet au distillateur, les charges successives de benzine qui régénèrent la benzine pour les charges suivantes. Pour une chaudière de 7.500kg. d'os, 15 charges de 500kg. suffisent pour épuiser toute la graisse à 1/2 % près. On distille ainsi toutes les charges. On fait passer de la vapeur directe pour enlever la benzine qui reste sur les os et on décharge l'appareil. La graisse est recueillie et purifiée. Cet appareil donne de bons résultats, surtout si les os sont assez peu chargés d'humidité en entrant. La gélatine n'est que peu altérée. Cependant, si on laissait les os en contact avec la benzine pendant la nuit, comme dans le SELTSAM, la colle en souffrirait beaucoup. On ne compte que 25kg. de perte en benzine par 7.500kg. d'os travaillés. On distille un peu plus de benzine que par le SELTSAM, mais le rendement en graisse est presque total.

Digitized by Google

Nous ne décrirons pas d'autres appareils, cela nous entraînerait trop loin. Nous signalerons les appareils de HARRE, de SCHNEIDER, à Lehrberg, de KUHN à Stuttgart-Berg, l'appareil de KOPP, celui de PŒPPINGHAUSEN, à Heilingensee, qui extrait la colle dans un même appareil rotatif.

Nous signalerons l'appareil jumeau à déplacement de MM. BOULET, DONARD et CONTAMINE, qui a été surtout appliqué au travail des déchets huileux et graisseux, il est très bien conçu. On en trouvera la description et croquis dans le *Bulletin de l'Association des Chimistes*, année 1890-1891, mars, page 539. La charge de chaque extracteur est de 2.400$^{kg.}$, l'opération dure 8$^{h.}$ et la consommation de charbon est d'environ 250$^{kg.}$; la quantité de dissolvant employée est de 2.500$^{kg.}$ pour une charge de 2.400$^{kg.}$ et les pertes en benzine oscillent autour de 0,25 % de la matière traitée.

Considérations sur les appareils d extraction de la graisse d'os. — Il importe pour un bon appareil d'altérer le moins possible l'os devant servir ensuite à l'extraction de la colle. Il faut donc que l'extraction ait lieu sur des os aussi peu chargés que possible d'humidité ; que le dissolvant benzine ait un point d'ébullition autour de 80° et ne contienne pas de parties passant plus haut que 100°; que la pression intérieure due à la benzine en vapeur soit nulle ou ne dépasse pas 1/2 atmosphère; que l'opération de l'épuisement soit courte, tout en extrayant à 1/2 % près. Il vaut mieux employer un peu plus de benzine pour abréger l'opération et en cela le procédé SCHLEICHER est supérieur au procédé SELTSAM et donne plus de rendement.

La benzine doit arriver d'une manière uniforme en pluie chaude sur toute la surface des os. Les tôles perforées de LEUNER et le système de tubes perforés de SCHLEICHER sont essentiels. L'auteur a employé avec avantage le tourniquet hydraulique, ou croix écossaise des brasseries, mû par la benzine arrivant en charge dans la croix ou mû par moyen mécanique ; l'arrosage est parfait si les trous dans les tubes sont calculés dans leur rapprochement suivant les surfaces à arroser. Le départ de la benzine restant dans les os par vapeur directe est ce qui les altère le plus. Pour éviter ces altérations, le vide préconisé par BÜTTNER et d'autres est excellent, la benzine distille rapidement sous l'influence de la chaleur emmagasinée dans les os et on peut sans grand inconvénient aider à la distillation en lançant un léger filet de vapeur, surtout à la fin en même temps que l'appareil à vide fonctionne. Il est essentiel que les gaz inertes contenus dans la chaudière pendant l'opération, puissent être évacués au dehors sans entraîner de benzine en quantité notable. Aussi il est avantageux de mettre au-dessus du séparateur un tube de dégagement tourné en spire et assez long. L'auteur emploie un tube d'abord tourné en spire, puis montant verticalement pour redescendre ensuite dans un bac clos renfermant de l'eau et muni seulement d'une tubulure allant au dehors de l'atelier. La hauteur du tube descendant est d'environ 10$^{m.}$, de sorte qu'il fait fonction de colonne barométrique en maintenant le vide, tout en laissant les gaz passer s'il y a une légère pression dans la chaudière. Les os doivent sortir de l'autoclave, aussi secs que possible, ce qui évite leur altération, par voie de fermentation et aussi pour pouvoir les casser et les bluter facilement, quand on suit le procédé de fabrication de colle de SELTSAM et HAGEN. Etudions d'abord ce procédé qui est pratiqué par plusieurs usines, tant en France qu'à l'étranger, avec certaines modifications.

Saint-Ouen-l'Aumône, Octobre 1902.

(*A suivre.*)

ROLE DES DIASTASES OXYDANTES

DANS LA PRÉPARATION DU THÉ COMMERCIAL ET INFLUENCES EXERCÉES PAR LES MÊMES AGENTS DANS LES FEUILLES DE SUMAC

PAR K. ASŌ

Professeur à l'Institut agricole de l'Université impériale de Tokyo

ET M. EMM. POZZI-ESCOT

Chargé des Recherches de Chimie pure aux Laboratoires de Recherches scientifiques et industrielles de G. JACQUEMIN
Correspondant de la Société de Médecine de Gand.

Les feuilles de thé, soumises dès qu'elles ont été cueillies, à l'action de la vapeur d'eau surchauffée, conservent leur couleur verte; au contraire, si on les fait sécher simplement au soleil, elles passent graduellement au brun, c'est ainsi que s'obtiennent le *thé vert* et le *thé noir* du commerce.

Digitized by Google

En 1890, le professeur Kozai a montré que les feuilles de thé soumises à l'action de la vapeur d'eau bouillante, ne subissent plus la fermentation, qu'au contraire, les feuilles de thé noir, mises en sacs et pressées, fermentaient avec élévation très notable de température; enfin, il a constaté que le thé noir contient beaucoup moins de tanin que le thé vert. En effet, si on calcule ce tanin pour cent de matière sèche contenue dans les feuilles originelles, dans le thé vert et dans le thé noir, on trouve les chiffres suivants (Asō) :

	Feuille originelle.	Thé vert.	Thé noir.
Tanin en acide gallotanique.....	12,91 %	10,64 %	4,89 %

La coloration noire sembla, à l'un de nous (K. Asō), provenir de l'action d'une diastase oxydante sur le tanin des feuilles et, dans ce but, de vérifier cette idée, les expériences suivantes furent faites.

Des feuilles de thé furent pulvérisées et traitées à la température ordinaire par de l'alcool dilué à 30 % pendant 40 heures. La solution obtenue, après filtration fut précipitée par de l'alcool fort et abandonnée au repos pendant plusieurs jours, enfin, le précipité obtenu fut recueilli sur un filtre d'abeste, dissous dans l'eau, et précipité de nouveau par l'alcool, puis, repris par de l'eau distillée.

La liqueur ainsi obtenue, additionnée de teinture alcoolique de résine de gaïac, donnait immédiatement une coloration bleue, tandis que la solution préalablement portée à l'ébullition ne donnait rien. Des expériences ultérieures ont montré que la température de destruction de l'agent oxydant était de 76-77°.

Il convient de remarquer qu'il faut absolument extraire les feuilles de thé à l'alcool, si l'on veut éviter que le tanin dissous ne vienne masquer la coloration bleue.

Afin de déterminer l'influence de la diastase oxydante sur le tanin de la feuille de thé, l'expérience suivante fut faite : 60cc. d'un extrait alcoolique de feuille de thé, étendu de quatre fois son volume d'eau, fut partagé en deux portions. A l'une, on ajouta un certain volume de solution de diastase oxydante, et l'autre fut conservée comme témoin. Les deux fractions du liquide furent introduites dans des fioles, conservées mi-pleines pour permettre l'accès de l'air, fermées avec un tampon de coton et additionnées d'une petite quantité d'éther. Le résultat de l'expérience est reproduit dans le tableau ci-dessous :

Durée de l'expérience.	Solution de tanin contenant la diastase.	Solution de tanin sans diastase.
24h.	légère coloration brune	vert.
48h.	brun	jaune vert.
72h.	noir brun intense	brun vert.

Cette expérience ne laisse aucun doute, et l'opération, dite de la « fermentation » du thé noir, qui conduit à la coloration noire est bien due à l'action d'une diastase oxydante propre à la feuille elle-même et agissant sur le tanin qu'elle contient.

Il importe de remarquer que les feuilles de thé renferment aussi une diastase de *réduction*, analogue à celle que l'un de nous a appelée *Jacquemase* et que Oscar Lœw avait appelée *Catalase*.

Les expériences ci-dessus ont été reprises avec du thé du commerce, préparé suivant la méthode japonaise, mais elles n'ont donné aucun résultat. Le fait n'a rien de surprenant, car le thé noir est soumis avant l'exportation ou la consommation sur place à une température de 100°.

Comme l'on sait, depuis les recherches de M. G. Bertrand, que le manganèse peut jouer un rôle dans les oxydations oxydasiques, et que Lépinois a montré que le fer peut jouer un rôle analogue, on a recherché ces deux métaux. L'expérience fut conduite comme suit, par K. Asō :

200gr. de feuilles de thé séchées à l'air furent pulvérisées, furent extraites à l'éther et à l'alcool, puis digérées par du suc gastrique artificiel pendant 24 heures à 38° C. Le résidu repris par l'ammoniaque et la solution ultérieurement précipitée par l'acide acétique. Le précipité noir ainsi obtenu, lavé à l'acide acétique étendu, fut séché et pulvérisé, puis, précipité de nouveau par l'ammoniaque diluée, et enfin, précipité par de l'alcool absolu (*a*). Le précipité brun ainsi formé, lavé à l'alcool et à l'éther, puis soumis à une digestion artificielle pendant 30 heures à 37-38° C, puis dissous de nouveau par de l'ammoniaque diluée, et enfin, précipité et lavé une dernière fois par l'alcool, ce dernier précipité analysé, a donné :

Azote.....	4,91 %
Fer.....	0,32 %
Manganèse.....	0,04 %

Le filtrat du précipité (*a*), traité par l'acide acétique, fournit un nouveau précipité, qui

Digitized by Google

mis en digestion artificielle et traité comme dans le cas précédent, a donné à l'analyse :

Az	8,66 %
Fe	0,18
Mn	0,000

En résumé, il apparaît nettement :

1° Que la coloration du thé noir commercial résulte de l'action d'une diastase oxydante agissant sur le tanin ;

2° Que le thé vert ne conserve cette teinte que par suite de la destruction préalable de cette oxydase ;

3° Que dans le dernier *processus* de sa préparation, l'oxydase du thé noir est détruite ;

4° Que dans les feuilles de thé il existe des matières protéiques contenant du fer et du manganèse.

Feuilles de Sumac. — Des feuilles de sumac, qui renferment une grande quantité de tanin, et qui sont vertes pendant tout le cours de la végétation, passent à l'automne au jaune avec une teinte rouge plus ou moins accentuée.

Sur le conseil de M. Jacquemin, M. Pozzi-Escot, entreprit l'étude des modifications du tanin produisant la coloration, et des causes physiologiques, les régissant. Une première analyse démontra que dans la feuille rouge, la proportion de tanin avait diminué des deux tiers. La matière colorante fut extraite à l'éther dans lequel elle est fort soluble ; elle est colloïde et incristallisable ; soluble dans l'eau, oxydable par le permanganate de potasse. Elle teint la laine et le coton.

La solution aqueuse de feuille de sumac, d'où la matière colorante avait été extraite par l'éther, essayée après traitement par l'alcool fort, avec la teinture alcoolique de gaïac colorait celle-ci en bleu à froid ; à l'ébullition, la coloration ne se produisait plus. La même solution additionnée de tanin et de chloroforme se colore en brun.

Enfin, les feuilles vertes soumises à l'action de la vapeur d'eau bouillante ne se modifient pas, alors que les mêmes feuilles, abandonnées au soleil, se colorent graduellement, même dans une atmosphère d'éther ou de chloroforme.

Ces premiers essais montrent qu'une diastase oxydante semble présider dans la feuille de sumac aux modifications qui transforment le tanin en une matière colorante.

Malzéville, Septembre 1902.

COMPTE RENDU DE L'ASSEMBLÉE ANNUELLE DE LA SOCIÉTÉ DES CHIMISTES ANALYSTES SUISSES

Par Ch. ARRAGON

Chimiste au Laboratoire municipal de Bâle.

Les membres de la Société des chimistes analystes suisses se sont réunis en Assemblée générale, à Lausanne, les 26-28 Septembre, sous la présidence de Bertschinger-Zurich.

Le Gouvernement et la ville de Lausanne étaient représentés par Thélin, Conseiller d'Etat et le Dr Morax. L'association libre des chimistes bavarois avait envoyé également un délégué en la personne du Prof. Dr Mayrhofer-Mainz.

18 cantons suisses étaient représentés par leurs chimistes officiels et par des membres des commissions sanitaires.

Lors de l'ouverture de la première séance, Bertschinger rappelle en termes émus la mort du Dr Lang, chef du laboratoire de la régie des alcools.

La revision de l'édition scientifique du traité de chimie alimentaire publié par les soins de la Société, est définitivement renvoyée jusqu'après la mise en vigueur de la loi fédérale sur les produits alimentaires.

Répondant au vœu formulé par quelques spécialistes, la Société décide la création d'une section de chimie agricole et qu'une partie de la deuxième journée des assemblées plénières sera consacrée aux adhérents de cette section, leur permettant ainsi de discuter les questions touchant la chimie agricole. Une proposition d'unification des méthodes d'analyse des urines, est renvoyée à une commission.

Une commission est également chargée d'examiner l'utilité d'une étude approfondie de la composition chimique des vins du Tyrol. Le chiffre des importations de ces vins

Digitized by Google

étant considérable une surveillance rigoureuse de la part des laboratoires frontières s'impose tout naturellement.

Kreis-Bâle rapporte sur l'activité déployée par la commission s'occupant de la statistique des vins suisses. Le nombre d'échantillons des vins-types, année 1901, analysés, est de huit cents. Les résultats de ces analyses sont, comme pour l'année précédente, publiés dans les comptes rendus du département de l'agriculture.

Les effets de cette statistique n'ont pas tardé à se faire sentir, nombre de vins livrés au commerce, sous de fausses indications, ont été frappés d'interdiction

Reconnaissant l'incontestable utilité de cette statistique, le Gouvernement fédéral a pris à sa charge une partie des frais de publication occasionnés par ce travail considérable et a alloué à la Société des subsides importants permettant de poursuivre quelques années encore l'œuvre si bien commencée.

Ackermann-Genève établit en se basant sur les données de la statistique une comparaison très intéressante et documentée des écarts existant entre les résultats livrés par les dosages directs et indirects de l'extrait des vins. Les tables de la méthode indirecte, calculées d'après le poids spécifique de solutions de sucre à différents degrés de concentration, ne peuvent donner de résultats exacts que pour les vins doux, et la méthode directe, purement conventionnelle, est sujette à des variations assez considérables, suivant le temps employé à l'évaporation, à l'étuvage, etc. Ackermann se sert 1° Pour la méthode indirecte, de la formule : $(S + 1 - S_1) . 2400$ ou S représente le poids spécifique du vin et S_1 le poids spécifique de l'alcool ou bien des degrés Oehle multiplié par le facteur 2400.

2° Pour la méthode directe, de capsules de platine au 1/5 normales. $10^{cc.}$ de vin sont évaporés au bain-marie une vingtaine de minutes, puis séchés à l'étuve $1^{h.}$. On peut se servir de cet extrait pour le dosage des cendres.

Conne-Neuchâtel rapporte sur la question : *Quand une boisson cesse-t-elle d'être au point de vue pratique exempte d'alcool ?* Après une vive discussion l'assemblée adopte les conclusions du rapporteur, c.-à-d. : 1° Une boisson doit être commercialement ou pratiquement déclarée par l'analyste, exempte d'alcool, quand le poids spécifique du liquide distillé d'après la méthode employée pour les vins ne sera pas inférieur à 0,9992, c.-à-d. 0,5 vol. °/₀ d'alcool, ou : 2° Quand après avoir distillé $50^{cc.}$ de 250 de la boisson à examiner, le poids spécifique du liquide distillé ne sera pas inférieur à 0,9963. Il est évident qu'au point de vue pratique, il serait absurde de déclarer comme boisson alcoolique un liquide dont l'alcool ne pourra plus être décelé qu'à l'aide de la réaction iodoformique.

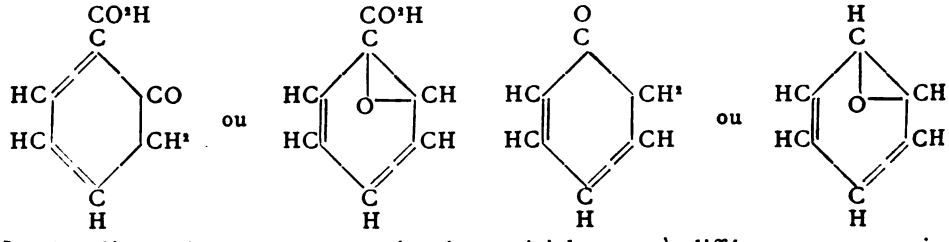
Brunner-Lausanne fait ensuite un exposé de sa découverte de l'acide isosalicylique.

D'après les données de Brunner, on obtiendrait en traitant l'acide salicylique par un mélange d'acide nitrique et bromhydrique, l'acide isosalicylique dibromé. Celui-ci se présente sous la forme de cristaux jaunes, et ses sels alcalins sont colorés en rouge intense.

L'acide isosalicylique s'obtiendrait par l'action de l'eau régale sur une solution alcoolique d'acide salicylique. Ses propriétés sont presque identiques à celles de l'acide salicylique, mais ses sels sont d'une belle coloration jaune. L'acide isosalicylique mélangé et chauffé avec de l'oxyde de calcium donne un produit de distillation incolore, mais qui, en présence de sels basiques et en contact avec l'air, prend une coloration bleue intense, virant au rouge par les acides : c'est l'isophénol. L'acide isosalicylique dibromé s'obtient également par l'action du brome sur l'acide isosalicylique ou par l'eau régale sur l'acide salicylique dibromé.

Toujours d'après Brunner, l'existence de l'acide isosalicylique aurait cessé d'être discutée depuis qu'on l'a obtenu par oxydation de l'aldéhyde salicylique et de l'alcool salicylique, ainsi qu'en chauffant l'acide salicylique dans un courant d'acide carbonique.

La constitution de l'acide isosalicylique ainsi que de l'isophénol se traduirait par les formules suivantes :



La deuxième séance est consacrée plus spécialement à différentes communications émanant des divers laboratoires officiels.

Schaffer-Berne parle du sesquisulfure de phosphore et des méthodes employées pour l'analyser.

Digitized by Google

Depuis 1898, date de l'interdiction en Suisse de la fabrication d'allumettes au phosphore jaune, la plupart des fabriques ont dû transformer leur matériel et livrent actuellement au commerce des allumettes confectionnées à l'aide de chlorate de potasse et de sesquisulfure de phosphore P^4S^3.

L'entrée en Suisse du sesquisulfure est cependant contrôlée, et chaque envoi doit être accompagné d'un certificat officiel.

Le laboratoire cantonal de Berne suit pour l'analyse la méthode suivante :

1° Etude au microscope, décelant la présence du soufre, phosphore rouge, sable, etc.

2° Degré d'acidité : 1gr. de sesquisulfure est trituré avec de l'eau et titré à l'aide de soude caustique au 1/10 normal et de la phénolphtaléine comme indicateur.

1 degré d'acidité = 1cc. NaOH 1/10 par gramme de substance. Le degré d'acidité ne doit en aucun cas dépasser 5°.

3° Recherche du phosphore jaune par la méthode de Mitscherlich, en se servant de 10gr. de substance. La meilleure préparation donne cependant une faible lueur visible pendant quelques secondes.

4° Dosage du phosphore : une quantité pesée de sesquisulfure est traitée par un volume connu de sulfure de carbone, centrifugé, une partie de la solution, mesurée à l'aide d'une pipette portée dans un gobelet de verre, évaporée, le résidu oxydé par l'acide nitrique et l'acide phosphorique précipité à l'aide de la mixture magnésienne.

Friedheim-Berne rend attentif sur le fait que le sesquisulfure chauffé à 90° dans une atmosphère d'acide carbonique donne une lueur nettement visible.

Il recommande également pour la recherche du phosphore jaune d'ajouter au sesquisulfure, de l'oxyde de zinc destiné à fixer l'hydrogène sulfuré se dégageant pendant l'opération, en présence de l'hydrogène sulfuré la lueur ne se produit en effet pas.

Une méthode simple et très sensible consiste à dissoudre le sesquisulfure dans du sulfure de carbone, passer dans le liquide une bande de papier à filtrer et suspendre la bande dans une chambre noire et observer l'apparition d'une lueur décelant la présence du phosphore.

Kreis-Bâle parle de ses recherches de falsifications des huiles grasses et de ses nouvelles réactions colorées à l'aide de la phloroglucine. Il insiste sur le fait que la réaction de Bellier, décelant la présence de l'huile d'arachides dans l'huile d'olives reste trop ignorée; il rend cependant attentif au fait que les huiles exposées à l'action de la lumière ne donnent plus de réaction. Les chiffres adoptés pour l'indice d'iode dans les huiles d'arachides sont beaucoup trop élevés et Kreis présente deux cas d'analyses d'huiles d'arachides, dont les résultats se rapprochent singulièrement de ceux de l'huile d'olives, ce sont :

	I.	II.
Poids spécifique	0,9168	0,9174
Réfraction 40° C	55, —	54,5
Indice d'iode	82,7	84,6

Il cite encore nombre d'analyses d'huiles d'olives contenant 10-35 % d'huile d'arachides dont l'indice d'iode ne dépassait pas 85,2 (81,7-85,2).

Holzmann-Zurich parle de la présence naturelle dans les vins, du fluor. Les vins du Sud en contiendraient davantage que les vins suisses ou les vins du Rhin. Au sujet de la présence du fluor dans les vins, tout le monde n'est pas d'accord et une Commission est nommée pour une étude approfondie de cette question.

Steinmann-Genève parle de la méthode de Zipperer, pour le dosage du sucre dans les chocolats et démontre de façon irréfutable, l'erreur commise par l'auteur dans ses données, livrant des résultats beaucoup trop élevés. Steinmann fait ensuite l'exposé de sa méthode consistant en un mesurage exact de la solution de sucre traitée par le sous-acétate de plomb et le carbonate de soude, et polarisation.

Bâle, Octobre 1902.

BIBLIOGRAPHIE

Higher Mathematics for Students of Chemistry and Physics (Mathématiques supérieures à l'usage des étudiants en Physique et Chimie); J.-W Mellor. Un vol. in-8°, 15 fr. 55 net. London Longnians, Green et Cie. (1902.)

Recherches sur le nitrate d'uranium; Œchsner de Coninck, professeur à l'Université de Montpellier. In-8, 47 p. Montpellier, imprim. Firmin et Montane. (1901.)

Dans cette brochure sont résumées les

Digitized by Google

recherches de l'auteur sur le nitrate d'uranium. Le mémoire débute par l'historique des travaux entrepris sur l'uranium de 1872 à 1901. La partie expérimentale comprend des déterminations des densités des solutions dans l'eau, et les alcools éthylique et méthylique, les acides acétique, azotique, sulfurique et bromhydrique, puis l'examen des propriétés physiques (solubilité, réfraction, chaleur spécifique), enfin l'étude des réactions provoquées par la chaleur, la lumière et l'électricité termine le mémoire. (*A. Granger.*)

Handbook of Patent Law (Manuel de la législature des Brevets); W.-P. THOMPSON. Douzième édition, entièrement revisée, prix 3 fr. 05. W.-P. Thompson et Cie, Chartered Patent Agents, 6, Lord Street, Liverpool; 322, High Holborn, London, W.-C. (1902.)

La cidrerie moderne; Georges JACQUEMIN et Henri ALLIOT. 1 vol. grand in-8°, 700 p. Malzéville. (1902.)

L'ouvrage de MM. JACQUEMIN et ALLIOT est avant tout pratique; c'est une véritable encyclopédie sur l'art de faire le bon cidre. Jusqu'ici en effet, la *Cidrerie* est restée un peu en dehors du mouvement scientifique, qui a fait faire tant de progrès à la vinification; dans ces dernières années cependant on chercha à rattraper le temps perdu, soit par la création de stations pomologiques, soit par l'établissement de « cidreries modèles » où l'on cherche à appliquer les *processus* ayant déjà fait leurs preuves en vinification.

Le cidre, qui est bien une boisson nationale presque au même titre que le vin, est un liquide plus délicat que le vin, car il renferme plus d'albuminoïdes, et se trouve par conséquent plus sujet aux atteintes de maladies bactériennes, et a besoin par suite d'être fait suivant certaines règles : ce sont ces règles, ce sont les principes devant présider à une bonne cidrification que l'on trouvera dans l'ouvrage de MM. JACQUEMIN et ALLIOT.

Les praticiens trouveront dans cet ouvrage de précieuses indications, sur les fruits, la culture des pommes, l'installation d'une cidrerie, le matériel et son entretien, la correction des moûts, l'emploi des levures etc.; les théoriciens, feront aussi leur profit de nombreux paragraphes.

La « cidrerie moderne » embrasse tout ce qui touche à l'emploi des pommes et des poires pour la préparation d'une bonne et agréable boisson hygiénique. Les procédés les plus rationnels et les plus nouveaux y sont également décrits. L'ouvrage de MM. JACQUEMIN et ALLIOT aura certainement un grand et légitime succès.

M. Emm. POZZI-ESCOT,
Ingénieur-Chimiste.

Les procédés chimiques et les calculs stœchiométriques (Die chemischen Processe and stoechiometrischen Berechnungen); Dr Max BIECHELE, pharmacien. In-16, 320 p., prix 4 marks, Berlin, lib. Julius Springer. (1902.)

Sous un petit format sont réunis les documents nécessaires à la recherche et à l'essai de tous les constituants des médicaments du Codex allemand. Chaque matière est spécifiée chimiquement; à côté du nom pratique, quand il en existe un, se trouvent le nom chimique et la formule correspondante. Les principales réactions sont mentionnées de manière à permettre un essai rapide. Ces données sont complétées par des renseignements indispensables (richesse des solutions, liqueurs normales, formules de calcul, etc.). Un tableau des poids atomiques et moléculaires et un chapitre sur les réactifs et les liqueurs titrées complètent ce petit volume extrêmement précis et concis.

A. GRANGER,
Docteur ès Sciences.

Méthodes d'analyse des laboratoires d'aciéries Thomas; Albert WENCELIUS, chef de laboratoire aux établissements de Neuves-Maisons de la Compagnie des forges de Châtillon, Commentry et Neuves-Maisons, in-16, 117 p. avec fig. prix 4 francs, Paris, lib. Béranger. (1902.)

L'auteur, comme il le dit dans sa préface, a réuni dans ces quelques pages les résultats de son expérience personnelle. Il s'adresse aux aides-chimistes et leur présente le sujet de la manière qui lui a semblé la plus pratique pour simplifier le travail. Il débute par l'échantillonnage, continue par la préparation des réactifs, l'énumération des produits à doser dans les diverses matières et l'exposé des méthodes; il termine en donnant des tables pour les différents calculs. Un chapitre supplémentaire renferme la description de la méthode d'analyse des gaz déjà décrite par l'auteur dans la *Revue*.

A. GRANGER,
Docteur ès Sciences.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF.

Digitized by Google

LES ARTS CHIMIQUES ET LA PHARMACIE
A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE PARIS (1900)[1]

PAR M. A. HALLER

Membre de l'Institut
Professeur de Chimie organique à la Faculté des Sciences de Paris.

I. — INTRODUCTION

Il faut que l'Exposition de 1900 soit
la philosophie et la synthèse du siècle.
Alfred PICARD.

Il n'est pas de produits auxquels s'appliquent mieux les paroles de l'homme éminent qui a présidé à l'organisation de ce que fut l'Exposition internationale de 1900, que ceux qui appartenaient à la Classe 87.

Sous une forme sobre et élégante, cette Exposition donnait bien une image fidèle de la production, à la fois scientifique et industrielle, d'une période féconde en découvertes et en labeur ininterrompus.

A peine érigée en science exacte, à l'aurore du XIXe siècle, la Chimie a, en effet, progressé à pas de géant durant cet intervalle qui nous sépare de l'époque de LAVOISIER, et les nations qui ont contribué à en poser les assises sont aussi celles qui, dans ce tournoi international, en ont montré les résultats les plus brillants.

Parallèlement à l'exposition des produits de leur industrie, quelques pays ont montré, avec une légitime fierté, sous la forme d'appareils, d'instruments et de produits originaux ayant appartenu aux hommes qui ont illustré la science par leurs découvertes, la part qui revient à leurs nationaux dans cette évolution rapide qu'a subie la Chimie depuis un siècle.

L'Exposition rétrospective française était particulièrement riche en objets historiques, véritables reliques qui évoquaient, avec une émotion mêlée d'un profond respect, les noms de nos esprits les plus élevés, de ceux auxquels la science chimique doit la plupart de ses lois fondamentales. Qu'il nous suffise de citer ceux de LAVOISIER, le fondateur de la Chimie moderne, de GAY-LUSSAC, THÉNARD, CHEVREUL, REGNAULT, PELLETIER, ROBIQUET, GERHARDT, LAURENT, BALARD, DUMAS, PELOUSE, KUHLMANN, FRÉMY, GUIMET, BOUSSINGAULT, H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, DEBRAY, WURTZ, PASTEUR, SCHUTZENBERGER, FRIEDEL, GRIMAUX, pour ne parler que des savants qui ne sont plus, et l'on aura une idée de l'intérêt qui s'attachait à cette Exposition[2].

De son côté, mais sous une autre forme, l'Allemagne a également tenu à montrer la contribution que ses savants ont apportée à la science ; et, sous les auspices de la Société Chimique de Berlin, elle a exposé, dans l'ordre chronologique et sous dix rubriques différentes, des spécimens de produits dont la découverte marque une date importante dans le développement de la Chimie durant le siècle qui vient de s'écouler. C'est ainsi qu'on a eu sous les yeux, non pas avec le même caractère d'authenticité et d'originalité qu'en France :

1° Des produits appartenant à la grande industrie chimique, comme l'aluminium (WŒHLER), le cadmium (STROMEYER et HERMANN), le magnésium (BUNSEN). l'anhydride sulfurique par la méthode de contact (Cl. WINKLER), le brome, découvert en France par BALARD, mais retrouvé dans les eaux-mères des sels de Stassfurt par FRANCK ;

2° Des couleurs minérales, comme le bleu d'outremer artificiel, dont la découverte est attribuée, par la notice allemande, à GMELIN, alors qu'il est parfaitement démontré aujourd'hui que GUIMET avait reproduit cette couleur indépendamment du chimiste allemand et bien avant lui ; les outremers violets, roses et verts, préparés par les fabriques de Nuremberg : le vert de SCHWEINFURT, trouvé par RUSS et SATTLER ; le jaune de cadmium de STROMEYER, etc. ;

1. M. A. HALLER nous communique les bonnes feuilles de l'Introduction à son Rapport sur les Arts chimiques et la Pharmacie à l'Exposition de 1900. Ce Rapport, dont la maison Gauthier-Villars a entrepris la publication sous le titre : « Les Industries chimiques et pharmaceutiques », comprendra deux volumes in-8° de plus de 900 pages, avec 105 figures, et est actuellement sous presse. Nous en rendrons compte au moment de son apparition.

N. D. L. D.

2. Cette Exposition rétrospective, qui a fait l'admiration du monde scientifique tout entier, a été l'objet d'un travail très soigné de la part de MM. TROOST et LEFEBVRE, président et secrétaire du Comité d'admission de la Classe 87. Dans un élégant volume, MM. TROOST et LEFEBVRE ont donné la liste des appareils, instruments, ouvrages et produits, ainsi que la biographie des auteurs auxquels avaient appartenu ces objets. Cette publication, éditée chez M. Belin, nous contraint à ne pas nous appesantir davantage sur ce sujet.

Digitized by Google

3° Quelques préparations employées en photographie, comme l'iconogène (W. ANDRESEN), les plaques isochromatiques de H.-W. VOGEL ;

4° Des produits servant à la préparation des allumettes ou encore des explosifs ; coton-poudre (SCHÖNBEIN), sécurite (H. SCHÖNEWEG), roburite (K. ROTH), carbonite (SCHMIDT et C. BICHEL), etc. ;

5° Des produits utilisés pour l'éclairage : carbure de calcium (WŒHLER);

6° D'autres, employés dans la fabrication du papier : pâte de bois (KELLER);

7° Des parfums de synthèse, comme le pipéronal (R. FITTIG et MIELCK), la vanilline (F. TIEMANN et W. HAARMANN), le musc artificiel (A. BAUR), l'ionone (F. TIEMANN et P. KRÜGER) ;

8° Toute une série de préparations employées en pharmacie, parmi lesquelles nous nous bornons à mentionner le chloroforme (LIEBIG), le chloral (LIEBIG), le sulfonal (E. BAUMANN), la cocaïne (A. NIEMANN), l'antipyrine (L. KNORR), l'aldéhyde formique (A.-W. HOFMANN), la saccharine (FAHLBERG), etc. ;

9° Un ensemble de matières premières pour la fabrication des colorants artificiels : amines aromatiques, phénols, acides sulfoniques, etc. ;

10° Une collection très riche de matières colorantes dérivées du goudron de houille et appartenant à toutes les classes de ce groupe important de produits organiques.

Sous la direction de M. le Professeur BAUER, de Vienne, membre du Jury de la Classe 87, l'Autriche s'est aussi attachée à grouper, dans son exposition rétrospective, une série de produits et appareils de quelques-uns parmi les plus marquants de ses hommes de science du passé, et a montré, sous leur forme originale : les appareils de NATTERER pour la liquéfaction de l'acide carbonique et la compression des gaz ; un échantillon de *vert Mitis* trouvé en 1797 (alors que le vert de Schweinfurt, qui lui est identique, ne fut découvert qu'en 1814) ; une collection de couleurs à l'urane, d'un si grand intérêt pour l'industrie du verre et de la céramique ; de superbes cristaux de tellure extraits de la sylvanite (tellurure d'or) et de la nagyagite (tellurure d'or et de plomb), qui se trouvent dans les minerais de Nagyag ; le premier spécimen de phosphore amorphe préparé par SCHRŒTTER ; enfin, quelques produits tirés du goudron de bois par REICHENBACH, et, en particulier, de la paraffine.

Il est regrettable que la Grande-Bretagne, si riche en souvenirs de toute nature et dont la lignée des savants, depuis PRIESTLEY, CAVENDISH, DAVY, FARADAY, etc., jusqu'aux chimistes actuels, a si puissamment contribué aux progrès de la science chimique, n'ait pas cru devoir nous montrer quelques-unes de ses reliques, témoins d'un passé des plus glorieux dans les fastes de l'histoire de nos connaissances.

Toute industrie, de quelque nature qu'elle soit, a pour but l'utilisation, la mise en valeur des matières premières que nous fournit la Nature sous les aspects les plus divers. Or, si par suite du pays même où elle s'est tenue, l'Exposition de Chicago brillait surtout par son étalage des richesses naturelles que fournit directement, et sans grand'peine, le sol si fécond des Etats-Unis, l'Exposition internationale de 1900 avait un tout autre caractère.

Sans doute, les matières premières et, en ce qui nous concerne particulièrement, celles produites par les colonies françaises et étrangères, ainsi que celles de ces mêmes Etats-Unis, n'y ont pas fait défaut ; mais elles n'ont pas attiré l'attention au même dégré que les produits fabriqués, que ceux qui sont dus au génie et à l'esprit inventif des hommes de science et des techniciens. Il ne pouvait, d'ailleurs, en être autrement.

Située au centre même de la civilisation européenne, dans le pays qui, à tous égards, a été, à un moment, à la tête de tous les progrès accomplis dans le domaine intellectuel comme dans le domaine moral, il était tout naturel que cette Exposition fût surtout une démonstration, vivante et tangible, de l'œuvre immense réalisée, au cours du XIXe siècle, par l'initiative et le labeur constants des esprits les plus élevés et des intelligences les plus remarquables des principales nations de l'Ancien Monde.

Comme toutes les autres expositions, celle des produits chimiques et pharmaceutiques a donc surtout été une exposition de produits fabriqués, à laquelle ont participé toutes les nations où l'industrie chimique a pris racine, sous une forme ou sous une autre.

Sans vouloir atténuer l'importance de la participation de certaines d'entre elles à ce concours, ni amoindrir le mérite qui leur revient, nous devons cependant constater à nouveau que ce sont les nations dont la production intellectuelle a été la plus intense et la plus féconde aux diverses périodes de l'évolution de l'industrie chimique, qui ont remporté les succès les plus marquants dans ce tournoi international.

Réduit à la France et à l'Angleterre dans la première moitié du siècle dernier, le champ clos de l'industrie chimique s'est singulièrement élargi depuis cinquante ans, et, nous n'hésitons pas à le déclarer, ce ne sont pas les champions de la première heure qui, à l'heure présente, tiennent le record.

Sous ses aspects multiples, l'industrie chimique est actuellement circonscrite entre

Digitized by Google

trois nations, si l'on prend en considération son rayonnement dans le monde ou, pour être plus précis, la part qu'elle prend dans la production générale du globe. Ce sont, en effet, l'Allemagne, la France et la Grande-Bretagne qui, outre leur marché intérieur, semblent alimenter, à des degrés divers, les peuples qui n'ont pas d'industrie nationale, en produits chimiques et pharmaceutiques. Les exportations auxquelles ces trois nations se livrent en sont la preuve manifeste.

Or, si la prospérité d'une industrie se mesure à l'étendue de sa production et aux transactions auxquelles elle donne lieu, nous sommes contraint de reconnaître que l'industrie allemande occupe le premier rang à ces divers points de vue.

De ce que nous venons d'exposer, il ne faudrait cependant pas conclure que l'Allemagne, la France et la Grande-Bretagne ont le monopole exclusif de la fabrication de tous les produits chimiques. Ce serait, en effet, aller au delà de notre pensée que de croire qu'aucune autre nation n'est en mesure d'entrer en lice pour tout ou partie de ces produits. Si, chez beaucoup d'entre elles, l'organisation de l'industrie n'a pas acquis l'ampleur qui caractérise celle des trois peuples envisagés, il faut convenir que certaines industries particulières y sont cependant très développées, parfois même plus développées que dans les pays que nous avons cités.

Les Etats-Unis, par exemple, produisent actuellement plus de sels de soude que la France ; d'autre part, la Suisse fabrique incontestablement plus de matières colorantes artificielles que notre pays et l'Angleterre réunis, grâce à la légion de chimistes dont elle dispose, et au privilège qu'elle s'octroie libéralement de ne pas laisser protéger chez elle, par des brevets, les découvertes faites à l'étranger, ce qui lui permet de les exploiter sans payer aucune redevance aux inventeurs. Nous pourrions encore mentionner l'Italie dont le commerce de soufre et d'huiles essentielles dépasse de beaucoup celui de l'Allemagne et de l'Angleterre, par suite de circonstances géologiques et climatériques spéciales. La Russie elle-même, si privilégiée au point de vue des richesses naturelles, qu'il s'agisse de sources de pétrole, de gisements de minerais ou de produits purement agricoles, se voit obligée, pour en tirer tout le fruit, d'organiser son industrie chimique et de la développer sur une grande échelle et dans toutes les directions. Les efforts qu'elle a faits durant ces dernières années et les résultats qu'elle a déjà obtenus font présager en elle une concurrente redoutable dans un avenir qui n'est peut-être pas très lointain.

Ce serait donc une fâcheuse illusion de croire que les peuples qui ont été les créateurs et les inspirateurs de ce mouvement industriel dont le XIXe siècle a été le témoin puissent conserver, sans de nouveaux efforts, la place qu'ils ont conquise à force d'initiative et de travail.

L'exemple donné par l'industrie chimique allemande depuis une trentaine d'années, justifie à lui seul l'appréciation que nous suscite ce réveil de l'activité productrice dans les différentes régions du Globe, et l'essor que cette industrie a pris chez nos voisins montre ce que peut un peuple qui a su mettre au service d'une volonté tenace, cet outil merveilleux : la science alliée à la technique.

Nous venons d'esquisser à grands traits la situation respective qu'occupent, sur le terrain de la production chimique, les principales nations qui se sont fait représenter à l'Exposition de 1900.

Voyons maintenant quel est le degré de développement de l'industrie chimique de chacune d'elles et les causes principales qui ont contribué à amener, soit la prospérité chez les unes, soit la déchéance chez les autres.

Hâtons-nous de dire que nos appréciations n'ont pas pour unique base la façon plus ou moins brillante avec laquelle l'industrie des pays dont il sera question a figuré à l'Exposition, mais un ensemble de renseignements tirés de documents publics, ou recueillis à la suite d'enquêtes faites personnellement.

Si, sous sa forme collective, l'exposition allemande a pu donner une idée approchée de l'ampleur, de la diversité et du caractère scientifique de son industrie, il n'en a pas été de même des expositions de l'Angleterre, de l'Autriche, de l'Italie, de la Russie, etc. Ces dernières ont été beaucoup trop restreintes pour donner une image fidèle de l'état de développement des fabrications qu'elles représentaient.

II. — Prépondérance de l'industrie chimique allemande.

La prépondérance de l'industrie chimique allemande est un fait reconnu et indiscutable. Il serait puéril de le méconnaître. Il suffit d'ailleurs, de jeter les yeux sur l'ensemble de sa production et sur la progression qu'ont suivie ses exportations depuis une vingtaine d'années. D'après les données fournies par M. O. N. Witt, dans la très intéressante brochure qu'il a publiée à l'occasion de l'Exposition, la valeur de la production totale de l'industrie chimique allemande, en 1897, s'élevait à 947.902.645 marks, 1.183.878.306 fr.

Digitized by Google

Depuis cette époque, si nous nous en rapportons aux exportations, la production a encore augmenté.

Bien que ce chiffre soit un relevé officiel fait par le Ministère de l'Intérieur, et qu'il n'ait rien de surprenant, étant donnée l'extension énorme qu'a prise l'industrie chimique chez nos voisins, il est cependant difficile à contrôler. Il n'en est pas de même de ceux qui figurent dans les documents statistiques publiés par l'Administration des Douanes de tous les pays. Les différents relevés que nous avons faits dans ceux de l'Empire allemand nous renseignent, sinon d'une façon rigoureuse, du moins assez approximativement sur la progression, sans cesse ascendante, qu'ont subie ces échanges depuis vingt ans.

Dans le tableau I, nous divisons les produits en matières premières et en produits fabriqués et nous constatons que, si les importations des matières premières ont toujours

TABLEAU I. — *Transactions globales comprenant les matières premières et les produits fabriqués qui ressortissent de l'Industrie chimique et de la Pharmacie, en Allemagne.*

Années.	Importations.		Exportations.		Années.	Importations.		Exportations.	
	en tonnes de 1.000 kil.	valeur en 1.000 marks.	en tonnes de 1.000 kil.	valeur en 1.000 marks.		en tonnes de 1.000 kil.	valeur en 1.000 marks.	en tonnes de 1.000 kil.	valeur en 1.000 marks.
	Matières premières.					*Produits fabriqués.*			
1880...	421.779	111.682	206.207	36.886	1880...	193.726	102.344	251.080	200.155
1881...	470.542	119.844	234.475	37.317	1881...	200.052	111.922	281.997	206.884
1882...	553.084	135.003	241.590	30.722	1882...	185.789	120.767	315.393	226.590
1883...	597.959	131.687	278.026	31.109	1883...	188.628	114.928	349.352	225.976
1884...	672.424	143.364	247.997	28.420	1884...	197.572	110.681	337.369	225.795
1885...	622.664	123.345	285.335	25.488	1885...	192.067	97.647	341.162	194.726
1886...	657 696	118.072	255.392	23.917	1886...	178.304	87.158	341.969	190.463
1887...	735.129	126.128	249.666	24.575	1887...	180.705	93.384	377.601	201.775
1888..	859.168	143.341	303.961	27.815	1888...	195.050	99.504	408.955	208.294
1889...	1.006.085	160.831	274.630	32.417	1889...	191.869	106.620	403.663	226 786
1890...	1.016.254	149.938	257.426	32.582	1890...	219.915	111.936	422.927	242.110
1891...	1.090.365	165.050	304.238	32.191	1891...	203.229	99.620	463.970	245.782
1892...	1.051 654	156.596	252.470	31.124	1892...	210.324	109.769	458.238	254.919
1893...	1.148.361	163.800	354.576	33.900	1893...	232.735	109.300	506.365	265.200
1894...	1.224.236	164.600	382.484	35.800	1894...	221.470	106.900	524.298	268.800
1895...	1.326.160	168.877	387.229	37.264	1895...	239.821	110.937	540.073	301.883
1896...	1.399.376	170.516	400.774	36.339	1896...	275.958	105.250	590.697	324.410
1897...	1.517.935	176 640	529.993	37.140	1897...	286.366	109.684	594.677	321.436
1898...	1.584.219	176.350	587.893	33.627	1898...	293.079	104.627	647.699	339.215
1899...	»	207.470	»	44.442	1899...	»	109.695	»	365.207
1900...	»	218.420	»	45.263	1900...	»	112.945	»	352.354
1901...	»	226.939	»	45.355	1901...	»	110.654	»	363.011

dépassé et dépassent de plus en plus les exportations, l'inverse a lieu pour les produits fabriqués. Depuis 1880, l'importation de ces derniers est restée stationnaire, comme valeur, tandis que les exportations n'ont fait qu'augmenter et comme quantité et comme valeur.

Nous avons, d'autre part, dressé le tableau des transactions relatives aux différentes branches de l'industrie chimique pendant les dernières périodes décennales, avec les totaux des importations et des exportations (Tableau II).

Pour bien faire voir l'importance qu'a prise la fabrication des produits chimiques en Allemagne, nous avons fait suivre ces chiffres du relevé des transactions totales, en toutes marchandises, qu'a faites l'Empire au commencement de la dernière décade et à la fin.

Or, ce qui frappe tout d'abord, c'est de voir l'énorme accroissement qu'ont subi ces transactions dans l'espace de dix ans et, en second lieu, la part que prennent, dans ces échanges, les produits chimiques. En 1891, la valeur des importations des produits chimiques bruts et fabriqués constituait le 1/16 de la valeur des importations de tous les articles et en 1901 environ le 1/18. Quant aux exportations des produits chimiques bruts et fabriqués, leur valeur représentait, en 1891, le 1/12 de la valeur totale des marchandises exportées en dehors de l'Empire, et en 1901, ce rapport est resté le même[1]. Ces chiffres sont suffisamment éloquents pour se passer de tout commentaire.

1. Fait digne de remarque, alors que pendant la période de crise que traverse l'industrie en général, l'ensemble des exportations allemandes a diminué de 240 millions de marks, les exportations des produits chimiques ont subi une augmentation de plus de 10 millions de marks.

Digitized by Google

TABLEAU II. — *Transactions concernant les matières premières et les produits fabriqués de l'industrie chimique allemande.*

Désignation.	1891	1892	1893	1894	1895	1896	1897	1898	1899	1900	1901
IMPORTATIONS — VALEUR CALCULÉE PAR 1.000 MARKS.											
Produits bruts.											
A. Matières premières nécessaires à l'industrie chimique	79.977	75.832	77.666	83.448	84.379	83.465	86.573	83.293	110.080	113.546	126.325
B. Drogues pour la pharmacie et la parfumerie	19.579	18.551	18.627	16.500	15.824	17.925	17.966	17.022	20.116	20.570	20.609
C. Résines diverses. Déchets pour la fabrication des colles, etc.	25.900	28.047	29.516	25.586	27.882	31.342	33.517	32.749	33.484	36.410	31.926
D. Ferments et produits clarifiants	3.660	3.207	3.301	2.476	2.280	1.947	2.200	2.259	2.753	2 447	2.177
E. Matières premières pour la fabrication des couleurs	11.536	10.828	12.623	13.040	11.426	10.308	9.665	9.767	10.127	10 834	7.181
F. Matières tannantes	24.398	20.131	22.031	23.563	27.086	25.529	25.719	31.260	30.910	34.613	32.721
Produits fabriqués.											
A. Acides, bases, sels ordinaires	28.180	32.176	34.449	36.303	25.665	26.604	29.320	32 055	35.917	35.549	39.418
B. Ethers, essences, produits médicinaux et pour la parfumerie	10.276	12.345	14.477	12.157	15.882	12.971	14.587	12.704	14.056	16.735	19.022
C. Huiles de résines, vernis, laques et colles	11.006	10.382	10.643	10.943	11.928	13 445	15.486	18.461	21.481	24.962	18.769
D. Explosifs et allumettes	1.607	761	784	666	699	633	550	621	621	693	684
E. Poix, goudron et produits de la distillation du goudron	19.374	20.034	18.976	14.918	20.206	25.843	22.867	18.298	14.299	16.484	15.484
F. Matériaux de peinture, encres, couleurs en général	29.177	34.071	29.985	31.884	36.557	25 754	26.874	22.488	22.421	18.522	17.277
Totaux des importations	264.670	266.365	273.078	271.484	279.814	283.766	285.324	280.977	316.265	331.365	331.693
EXPORTATIONS — VALEUR CALCULÉE PAR 1.000 MARKS.											
Produits bruts.											
A. Matières premières pour l'industrie chimique	8.994	7.231	9.877	10.623	11.248	10.311	10.914	11.288	12.675	16.654	17.514
B. Drogues pour la pharmacie et la parfumerie	7.043	7.885	7.482	7.228	7.649	7.729	7.536	6.883	8.280	6.448	6.175
C. Résines diverses. Déchets pour la fabrication de la colle	7.105	7.299	7.518	7.131	7.573	8.045	8.204	9.632	11.789	9.998	8.835
D. Ferments et produits clarifiants	2.210	1.860	2.038	3.140	2.656	2.228	1.809	1.304	1.200	1.127	1.114
E. Matières premières pour la fabrication des couleurs	5.312	5.564	5.180	5.666	5.451	5.041	4.755	5.414	5.446	5.633	6.064
F. Matières tannantes	1.527	1.285	1.820	2.034	2.687	2.975	3.922	4.106	5.052	5.403	5.653
Produits fabriqués.											
A. Acides, bases, sels	73.897	77.233	87.952	92.640	99.456	112.497	111.690	111.874	125.285	107.541	113.940
B. Ethers, essences, produits médicinaux et pour la parfumerie	30.855	31.513	30.816	28.623	34.661	36.397	37.086	36.235	42.421	50.888	50.033
C. Huiles de résines, vernis, laques et colles	8.949	8.312	8.542	8.214	9.745	9.924	10.572	11.294	13.312	13.235	12.392
D. Explosifs et allumettes	15.147	14.058	18.557	19.552	24.208	25.997	19.957	20.264	22.423	18.380	16.693
E. Poix, goudron et produits de la distillation du goudron	13.913	15.600	10.294	11.448	11.515	16.192	16.932	18.073	17.840	18.667	18.776
F. Matériaux pour peintures, encres, couleurs en général	103.021	108.202	109.015	108.315	122.298	123.403	125.199	141.475	144.146	143.643	151.177
Totaux des exportations	277.973	286.042	209.091	304.614	339.147	360.739	358.576	377.842	409.869	397.617	408.366

VALEUR TOTALE DE TOUTES LES MARCHANDISES IMPORTÉES OU EXPORTÉES EN ALLEMAGNE.

	1891	1900	1901		1891	1900	1901
Valeur totale des importations (en 1.000 marks).	4.403.400	6.043.000	5.710.300	Valeur totale des exportations (en 1.000 marks).	3.339.800	4.752.600	4.512.600

Digitized by Google

III. — Causes de la prospérité de l'industrie chimique allemande.

Quelles sont maintenant les causes du prodigieux accroissement de l'industrie chimique allemande?

Comme nous l'avons déjà fait remarquer dans l'Introduction à notre rapport sur l'Exposition de Chicago, ces causes sont nombreuses et varient naturellement avec le point de vue auquel on se place. Elles sont d'ordre politique, d'ordre moral, d'ordre économique et d'ordre scientifique.

En 1870, époque à laquelle les esprits clairvoyants commençaient à percevoir nettement les divers sectionnements qu'allait subir l'industrie chimique sous l'impulsion des tentatives et des succès réalisés d'abord en France et en Angleterre, l'Allemagne était déjà organisée et outillée, aussi bien matériellement qu'intellectuellement, pour tirer parti des résultats obtenus à l'étranger et pour profiter, en même temps, du prestige que lui donnaient ses victoires.

Il est, en effet, impossible de prétendre que les conditions politiques nouvelles, conséquence d'une guerre heureuse, ne sont pas pour quelque chose dans la prospérité dont jouit l'industrie allemande. Mais les considérer comme l'unique cause de cette prospérité, ce serait singulièrement exagérer leur importance. Si notre production nationale souffre d'une sorte de malaise depuis 1870, si elle ne se développe pas parallèlement à l'industrie de nos voisins immédiats, elle n'est pas seule à sentir les effets de la concurrence que ces derniers lui font. L'industrie de la Grande-Bretagne est encore beaucoup plus atteinte que la nôtre, et, cependant, avant 1900, les Anglais n'avaient pas de défaites à invoquer pour donner une explication plausible à la dépression commerciale sur laquelle ils gémissent depuis vingt ans. Mais, chez eux, comme en France, les mêmes causes ont produit les mêmes effets.

Le succès de ses armes a eu pour conséquence de donner au peuple allemand plus d'assurance et de développer ses facultés entreprenantes. L'essor vigoureux qu'a pris son industrie en général date, en effet, de cette époque. Plein de foi dans ses destinées, s'en rapportant avec une entière confiance à ses gouvernants, le monde des affaires vit dans une sécurité complète et n'a pas les inquiétudes qui assaillent les peuples qui sont exposés aux fluctuations d'une politique qui devient ruineuse à force d'être changeante. Sûrs du lendemain, les industriels allemands n'hésitent pas à entreprendre des affaires à longue échéance, certains qu'ils sont d'être encouragés et soutenus par ceux qui les administrent.

L'Empereur d'Allemagne, malgré ses allures parfois déconcertantes, a un sens trop net des avantages et de la gloire qu'il pourra tirer éventuellement de l'industrie, si elle est florissante, pour ne pas lui accorder toute sa sollicitude. Ne trouvera-t-il pas en elle les ressources et l'appui nécessaires pour mettre à exécution, quand il jugera le moment opportun, ses desseins les plus secrets et ses projets les plus chers?

Sans doute, son gouvernement est obligé de composer de temps à autre avec les agrariens ; mais, malgré la dissimulation qu'il y met, on voit bien clairement que toutes ses préférences sont pour l'industrie et le commerce. Il ne saurait, d'ailleurs, en être autrement dans ce pays dont une grande étendue est peu propre à la culture, qui possède des richesses houillères et minières considérables et dont la population ne cesse de s'accroître.

Cet intérêt constant que les Pouvoirs publics témoignent à l'industrie allemande a puissamment contribué à fortifier chez ses représentants cette confiance qu'ils ont en eux-mêmes depuis trente ans. Nous pourrions même ajouter qu'il a peut-être trop excité ses convoitises, car la crise qu'elle traverse actuellement n'est qu'une conséquence inéluctable d'une sorte de griserie à laquelle il faut ajouter un manque de prévoyance. Pour avoir eu trop d'assurance, les industriels allemands ont cru qu'il était en leur pouvoir de subjuguer tous leurs concurrents et de s'emparer de tous les marchés. De là des témérités, des audaces qui devaient fatalement aboutir à des mécomptes. La pléthore même de forces intellectuelles nouvelles et pleines d'initiative, que mettent périodiquement en circulation les écoles supérieures, n'est pas sans avoir exercé, de son côté, une influence sur la crise actuelle. Désireux de faire fructifier le capital-savoir dont ils disposent, et aussi éblouis par les succès qu'ont remportés leurs aînés, les jeunes techniciens suscitent la création de nouvelles affaires, sans se préoccuper des débouchés et amènent ainsi la surproduction. C'est surtout de ce fléau que souffre l'industrie en général, et celle de l'Allemagne en particulier.

« Parmi les diverses causes d'ordre moral qui ont contribué à la prospérité de l'industrie allemande, nous devons signaler en première ligne les qualités mêmes du peuple allemand, son esprit pratique et non pas idéaliste [1], comme on l'a cru longtemps en France,

1. La vie de l'esprit, disait, il y a quelques années, un des professeurs de l'Université de Berlin, à M. Georges Blondel, est à demi-morte en Allemagne. Les hautes spéculations n'intéressent plus

Digitized by Google

son talent d'organisation, la notion très juste qu'il possède de l'utilité d'une division rationnelle du travail, son esprit de suite, ses habitudes de discipline, qualités auxquelles il faut ajouter un immense désir d'acquérir la suprématie en toutes choses, une assurance non dissimulée de la supériorité intellectuelle qu'il croit avoir, un discernement judicieux dans l'art de la réclame, une persévérance dans la lutte, qui touche parfois à l'âpreté, etc.[1] »

Toutes ces qualités, comme les travers qui les accompagnent, l'Allemand les met au service de son industrie.

L'organisation remarquable des grands établissements de produits chimiques, de matières colorantes, voire même de parfums, s'impose à l'admiration de tous ceux qui ont eu l'occasion de les visiter. De même qu'au fronton de certaine de leurs écoles[2], on pourrait inscrire à celui de ces grandes usines : *Mens agitat molem.*

Dans ces immenses ruches, où l'on n'est définitivement attaché qu'à la suite d'une sorte d'épreuve, de stage, qui permet aux chefs responsables de faire une véritable sélection parmi les nombreux aspirants aux places de collaborateurs, chacun occupe la fonction qui convient à son savoir, à ses aptitudes et à ses qualités d'initiative.

Dans toutes, la direction supérieure est confiée à une trilogie composée d'un chimiste, d'un ingénieur et d'un commerçant ayant fait leurs preuves et possédant chacun sa technique spéciale. C'est à leur coopération, à leurs efforts concertés, que sont dus la prospérité et le succès de l'établissement.

Le même esprit préside à la marche des rouages inférieurs.

La plupart de ces grandes usines comprennent un service spécial affecté aux brevets et dirigé par un chimiste jouissant d'une certaine notoriété par ses travaux personnels et ses connaissances techniques. Il est secondé par plusieurs juristes, attachés à l'établissement, et auxquels on a fait donner une certaine éducation chimique pour qu'ils soient familiarisés avec la langue scientifique.

A côté de ce service, et en connexion étroite avec lui, se trouvent des laboratoires de recherches dont le nombre coïncide avec les divers compartiments entre lesquels se trouve partagée la fabrication.

Inutile d'ajouter que tous ces laboratoires ont, soit comme appareils, soit comme matériel et produits, une organisation à laquelle ne peuvent atteindre les établissements scientifiques universitaires les mieux outillés et les mieux dotés[3]. Une bibliothèque centrale, comprenant tous les périodiques, tous les traités relatifs à la Chimie et aux sciences annexes qui se publient dans le monde entier, se trouve à la portée des chercheurs, qui peuvent ainsi rester au courant des progrès de la science, sans quitter l'usine[4].

Une découverte est-elle faite au laboratoire, qu'il s'agisse d'une matière première quelconque, d'un colorant ou d'un médicament nouveau, le corps est étudié à fond avec toutes ses applications dans des services appropriés à cet effet, avant d'être mis en fabrication. S'il s'agit d'un colorant, il passe au compartiment de la teinture, qui possède toute la série des appareils à teindre ou à imprimer sur soie, laine, coton, papier, cuir, etc., et dont la direction incombe à un chimiste qui s'est spécialisé dans cette branche des applications. S'agit-il, au contraire, d'un corps auquel, par suite de sa constitution, on impute des propriétés thérapeutiques, il est adressé au service médical annexé à l'usine, service qui comporte médecins, pharmaciens et vétérinaires, munis de tous les éléments nécessaires pour soumettre ce corps à une expérimentation physiologique sur les animaux les plus divers; quand les corps nouveaux ont subi ces premières épreuves, ils sont préparés sur un pied semi-industriel et versés dans le commerce, accompagnés de leur certificat d'origine et de leur mode d'emploi. Ce n'est qu'à la suite d'un succès bien constaté auprès des consommateurs, que la maison en entreprend la fabrication en grand et qu'elle fait les frais que comporte son extension.

Rien n'est alors négligé pour exalter les avantages du nouveau produit. Une publicité très large, sous la forme de circulaires et de brochures, revêtant toujours un caractère plus ou moins scientifique, est d'abord faite autour de ce produit. Puis, des échantillons,

personne. La science pure semble éclipsée par toutes ses applications pratiques qui, sans doute, sont sorties d'elle, mais qui la font oublier à beaucoup; de sorte qu'on peut craindre que ce positivisme scientifique, dont nous sommes si fiers, ne finisse par tarir peu à peu la source même où il doit forcément s'alimenter. » (*L'Essor commercial et industriel du peuple allemand*, par M. G. BLONDEL.)

1. A. HALLER : *Rapport sur l'Exposition de Chicago.*

2. Ecole polytechnique d'Aix-la-Chapelle.

3. Rien qu'en verrerie de laboratoire et en porcelaine, la SOCIÉTÉ BADOISE de Ludwigshafen ne dépense pas moins de 125.000 francs par an.

4. La bibliothèque des FARBENFABRIKEN vorm. Fried. BAYER à Elberfeld-Leverkus, constituée en partie par celles de A. KÉKULÉ et Victor MEYER, ne comprend pas moins de 14.000 volumes et 23.000 brochures, thèses, etc.

Digitized by Google

— avec manière de s'en servir rédigée dans toutes les langues asiatiques (chinois, japonais, persan) aussi bien qu'européennes, — sont adressés aux établissements ou aux personnes qui peuvent devenir des consommateurs.

De plus, des voyageurs, tous *chimistes accomplis*, ayant fait, comme tels, un stage de plusieurs années dans les divers compartiments de l'usine, visitent périodiquement la clientèle et font ressortir auprès d'elle, avec l'assurance que donne la connaissance exacte de sa nature chimique et de ses propriétés fondamentales, les qualités de la marchandise qu'ils ont à placer et les avantages que l'industriel peut en tirer.

Tous les moyens sont, d'ailleurs, employés pour prendre racine sur le marché d'une région. On connaît la souplesse, l'habileté, voire même l'humilité avec laquelle l'Allemand sait s'insinuer chez celui dont il veut capter la confiance. On n'ignore pas non plus avec quelle facilité et quel sens pratique il sait modifier les articles pour les conformer aux mœurs, aux habitudes et au désir de l'acheteur. A l'encontre de ce qui se pratique en France et en Angleterre, il ne cherche en aucune façon à imposer ses goûts ou ses préférences personnels, l'unique but qu'il poursuit étant d'écouler ses produits. Il est, d'ailleurs, soigneusement tenu au courant des besoins de tous les marchés du monde, non seulement par ses consuls et le personnel technique qui les entoure, mais encore par le nombre toujours croissant de ses compatriotes [1] qui émigrent sur tous les points du Globe et qui constituent autant d'indicateurs, sinon de rabatteurs d'affaires [2].

Pour évincer le concurrent étranger qui a pris position, qui est ancré dans la place, il commence par offrir des produits inférieurs et à meilleur marché. Une fois maître de la situation, il cherche à la conserver en améliorant ses produits et en mettant à la disposition de l'acheteur et son savoir et son expérience. Il n'est pas rare, en effet, que l'application d'une nouvelle matière donne lieu à des difficultés ou à des accidents de fabrication. Que ces derniers soient imputables au produit employé ou qu'ils tiennent à toute autre cause, aussitôt la maison qui a fourni ce produit met son personnel scientifique et technique à la disposition de l'industriel pour étudier la nature de l'accident, son origine et ses remèdes. Il s'établit de la sorte un lien de plus en plus étroit entre le consommateur et le producteur, lien cimenté par des services d'ordre scientifique et d'ordre pratique que ce dernier rend à son client.

IV. — Esprit d'association.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, le peuple allemand possède, en outre, à un très haut degré, l'esprit d'association, et sait tout le parti qu'on peut tirer du groupement méthodique des forces vives qu'il a à sa disposition.

Ainsi la création, à la suite du décret de 1881, d'une *Association professionnelle de l'Industrie chimique* (Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie), dont le but est de s'occuper de toutes les questions relatives à l'assurance contre les accidents, d'exercer un contrôle sévère, d'écarter à temps tous les dangers qui peuvent se présenter, d'établir les statistiques, etc. ; l'institution de la *Société pour la défense des intérêts de l'Industrie chimique* (Verein zur Wahrung der Interessen der chemischen Industrie Deutschlands); l'organisation de la *Société des chimistes allemands* (Verein deutscher Chemiker, anciennement : die deutsche Gesellschaft für angewandte Chemie), assurent à l'ensemble de cette industrie une cohésion, une puissance et, en même temps, une autorité qui lui permettent de mettre en action des moyens que des individualités isolées ne pourraient aborder.

L'*Association professionnelle de l'Industrie chimique*, pour vérifier si les conditions de sécurité sont remplies dans les diverses usines, a créé dans ce but un service technique comprenant sept ingénieurs et qui nécessita, pour l'année 1898, la dépense de près de 70.000 francs.

Cette Association étend son action sur huit sections, dont voici les noms :

Section I (Berlin) : Comprend les provinces prussiennes de Brandebourg, Poméranie, Prusse orientale et occidentale, avec 1.202 exploitations et 18.115 ouvriers;

Section II (Breslau) : Silésie et Posen, avec 657 exploitations et 8.165 ouvriers ;

Section III (Hambourg) : Schleswig-Holstein, Hanovre, Brunswick, Mecklembourg, Oldenbourg, les villes libres de Hambourg, Brême et Lubeck, avec 921 exploitations et 20.856 ouvriers ;

1. Voyez *Essor commercial et industriel du peuple allemand*, de M. Georges Blondel, p. 200, 257, 260. etc.

2. Qu'il soit professeur, ingénieur, commerçant ou simple ouvrier, les relations que l'Allemand qui habite l'étranger adresse aux journaux de la mère-patrie renferment toujours, à côté des considérations générales sur la nature du pays, les mœurs et les besoins des habitants, quelques conseils sur la manière de s'y prendre pour créer des débouchés à l'industrie allemande. Voir, à cet égard, les nombreux articles qui paraissent dans la *Chemiker Zeitung* sous le nom de « Stimme aus dem Auslande ».

Digitized by Google

Section IV (Cologne) : Province Rhénane, Westphalie, Waldeck, Lippe, avec 958 exploitations et 23.191 ouvriers ;

Section V (Leipzig) : Province prussienne de Saxe, royaume de Saxe, duchés de Saxe, Saxe-Weimar, Anhalt, Reuss, avec 1.191 exploitations et 21.787 ouvriers ;

Section VI (Mannheim) : Palatinat, Alsace-Lorraine, grand-duché de Bade, Wurtemberg (à l'exception du district du Danube) et Hohenzollern, avec 627 exploitations et 19.873 ouvriers ;

Section VII (Francfort) : Province de Hesse-Nassau et grand-duché de Hesse, avec 446 exploitations et 15.929 ouvriers ;

Section VIII (Nuremberg) : Bavière (sans le Palatinat) et district danubien de Wurtemberg, avec 587 exploitations et 7.434 ouvriers.

Nous donnerons plus loin la progression suivie dans le nombre des exploitations créées depuis l'année 1881 et dans celui des ouvriers employés.

La *Société pour la défense des intérêts de l'Industrie chimique*, fondée en 1877, est en connexion étroite avec l'*Association professionnelle* et a son siège à Berlin où, depuis 1900, elle est installée dans la maison de A.-W. Hoffmann (Hoffmann-Haus), magnifique édifice appartenant à la *Société chimique allemande* (Deutsche chemische Gesellschaft) et qui a été construit par les amis et les admirateurs de ce savant, en mémoire de son titre de fondateur de cette dernière Société.

Ces deux Sociétés, dont les tendances sont différentes, vivent côte à côte et entretiennent les meilleures relations.

Comme son nom l'indique, la première s'occupe de toutes les affaires intéressant la collectivité, par l'intermédiaire d'un Comité qui se réunit périodiquement. Ce Comité répond d'elle devant les Pouvoirs publics, s'occupe de ses intérêts à l'extérieur, assure et facilite les relations entre les différents groupes et spécialités, prépare les propositions à soumettre aux assemblées générales qui, tous les ans, ont lieu alternativement dans un des principaux centres industriels, etc...

C'est aussi ce Comité qui, après délibération et consultation des différents intéressés, décide s'il y a lieu de modifier la législation concernant les brevets et sur quels points les modifications doivent porter, s'il est opportun de participer aux expositions internationales, etc. Ainsi, c'est le Comité de Berlin qui, au nom de la Société, a veillé à l'organisation de l'Exposition collective des industries chimiques à Chicago et à Paris, etc.

Ajoutons, enfin, que les décisions et vœux émis au sein des deux associations (Berufsgenossenschaft et Verein), ainsi que les discussions auxquelles elles donnent lieu, sont publiés dans un journal appartenant à ces Sociétés et qui a pour titre *die Chemische Industrie*[1]. Cet organe a encore pour tâche de mettre les industries au courant de toute la littérature de Chimie appliquée, à mesure qu'elle paraît, des brevets qui sont pris en Allemagne et à l'Etranger, des cours des produits chimiques et des matières premières qui servent à les fabriquer sur les différents marchés du monde, des exportations et des importations, en un mot de tous les renseignements qui peuvent être d'une utilité quelconque pour ses lecteurs.

L'*Association des Chimistes allemands* (Verein deutscher Chemiker), tout en poursuivant le même but que la Société dont il vient d'être question, a une organisation et un fonctionnement différents,

Fondée en 1887, elle est subdivisée en dix-neuf Associations régionales (Bezirksvereine), qui se réunissent périodiquement dans une des villes importantes du rayon qu'elles desservent, pour y discuter des intérêts généraux et surtout pour y exposer des sujets scientifiques ayant trait à l'industrie chimique. Parmi ces Associations, nous citerons celles de Berlin, Francfort, Hambourg, Hanovre, *New-York*, de la Poméranie, des provinces du Rhin, de la Saxe-Thuringe, de la Haute et de la Basse-Silésie, de la Westphalie, du Wurtemberg, etc.

Comme la *Société pour la défense des intérêts de l'Industrie chimique*, l'Association tient tous les ans un Congrès dans une des villes industrielles les plus importantes de l'Allemagne, siège d'une de ses filiales, pour y traiter des questions générales intéressant l'industrie, y visiter des usines, fraterniser et prendre contact avec les confrères des différentes régions.

Bien que de date relativement récente, cette association comprend actuellement (1902) plus de de 2.700 membres. Elle possède également son organe, *le Répertoire de Chimie appliquée* (Zeitschrift für angewandte Chemie), dont la fondation (1887) est due à M. le Professeur Ferd. Fischer, à Göttingue, et qui rend compte non seulement des sujets traités dans les diverses réunions des Associations régionales, mais encore de toutes les questions scientifiques et commerciales qui peuvent intéresser l'industrie chimique.

1. La direction de cette publication est confiée à M. O. N. Witt, professeur à l'Ecole Polytechnique de Charlottenbourg.

Digitized by Google

Tout en n'ayant pas l'envergure et la puissance de la *Société de Chimie industrielle de Londres*, cette Association lui ressemble néanmoins par bien des côtés. Comme elle la Société allemande se subdivise en filiales et tend à s'étendre au delà des mers. Le grand nombre d'Allemands qui résident à New-York (400.000) lui permet d'en avoir une dans cette ville, où ses membres (75) se réunissent alternativement avec ceux de l' « American Chemical Society » et les adhérents de la « Society of Chemical Industry » de Londres.

Ce contact permanent des représentants européens de l'industrie chimique avec les hommes de science et les techniciens indigènes ne peut qu'être profitable aux uns et aux autres : il explique suffisamment pourquoi les exportations allemandes ont pris un si grand développement aux Etats-Unis.

Indépendamment de toutes ces associations, qui embrassent l'ensemble de la production chimique, il en existe un grand nombre d'autres (associations des gaziers, des sucriers, des distillateurs, des tanneurs, des céramistes, des fabricants de ciments, des teinturiers, etc...), qui se réunissent périodiquement pour échanger leurs idées et défendre les intérêts généraux de la corporation. Chacune de ces Sociétés spéciales possède son journal, tenant ses abonnés soigneusement au courant de toutes les études, de toutes les découvertes parues dans le monde entier et qui peuvent intéresser l'industrie que cet organe a mission de soutenir et de renseigner.

A l'heure présente, il n'y a, en effet, pas de pays où la littérature chimique en général, et celle des périodiques en particulier, soit aussi complète et aussi bien appropriée à chaque compartiment de l'industrie. Constamment dominées par la préoccupation du succès de l'industrie allemande et du maximum de rendement, associations et presse technique ne reculent devant aucune dépense pour se procurer une information sûre et rapide. Il en est ainsi, d'ailleurs, de toutes les branches de l'activité nationale allemande.

V. — Brevets.

En fait d'autres moyens employés pour protéger les intérêts de l'industrie, il convient encore de citer la législation sur les brevets, mise en vigueur en 1878. Cette loi, sous bien des rapports, se place à un point de vue différent de celui des lois analogues des autres pays et notamment elle ordonne un examen préliminaire très sérieux de l'objet de la demande de brevet. Elle exclut d'abord de la protection les substances chimiques elles-mêmes et ne protège que les procédés.

« Bien que les opinions sur l'opportunité de certaines dispositions de la législation des brevets allemands soient encore partagées aujourd'hui, on est cependant obligé de reconnaître, après une période d'essais de vingt-deux ans, pendant lesquels il a été délivré plus de 100.000 brevets allemands, que les résultats obtenus ont eu une portée incalculable, surtout dans l'industrie chimique. On peut s'attendre également à ce que la nouvelle loi sur les marques de fabrique et sur les modèles déposés, récemment entrée en vigueur et ayant pour but de réfréner la concurrence déloyale, aura aussi une influence salutaire[1]. »

VI. — Conditions économiques.

Si l'on se place au point de vue économique, il faut reconnaître qu'avec la Russie, l'Allemagne est, en ce qui concerne les gisements miniers, un des pays les plus privilégiés de l'Europe.

Elle possède d'abord des mines de houille, qui la rendent presque indépendante de l'Angleterre et qui lui assurent des avantages dont elle tire merveilleusement parti. Outre ceux que lui procure le charbon comme combustible, elle tire encore des bénéfices des sous-produits provenant de la fabrication du coke, depuis qu'elle a procédé à l'installation des fours à récupération. Ces sous-produits, bases de la fabrication des matières colorantes artificielles, elle les tenait jusque-là presque exclusivement de la Grande-Bretagne. La production en houille des quatre bassins principaux de la Ruhr, de la Haute-Silésie, de la Saxe et de la Moselle, qui n'était que de 37 millions de tonnes en 1870, a passé à près de 92 millions de tonnes en 1897, auxquelles il faut ajouter environ 30 millions de tonnes de lignite (Braunkohle). Quant à ses mines de fer, de zinc, de plomb et de cuivre, leur rendement va également en augmentant.

La production des mines de fer a doublé depuis quinze ans, elle est maintenant de 13 millions de tonnes. Celle du zinc a passé de 139.000 tonnes, en 1891, à 150.000 tonnes, en 1895. De 24.000 tonnes en 1894, celle du cuivre s'est élevée à 29.408 tonnes. La production du plomb, qui avait diminué en 1893, est remontée de 98.000 tonnes à 181.188. Celle de

1. Otto N. Witt : *Exposition collective de l'Industrie chimique allemande* (1900), p. 12.

Digitized by Google

l'étain, seule, est à peu près stationnaire. La production de l'argent est aussi notable ; elle a été, en 1897, de 448.068 kilogs. « Aussi, fonderies, forges, usines de toute sorte se développent-elles sans relâche, la plupart se concentrant à proximité des régions houillères. Il n'y a pas aujourd'hui, en Allemagne, moins de 1.200 fonderies, occupant plus de 250.000 ouvriers[1]. »

Indépendamment des mines que nous venons de citer, l'Allemagne en possède d'autres qui, dans leur genre, sont uniques au monde. Nous voulons parler des mines de Stassfurt : l'Allemagne a, pour ainsi dire, le monopole de la production des sels de potasse dans le monde entier.

Le traitement méthodique des composés accessoires provenant de cette extraction a permis de constituer une série d'autres exploitations dans le voisinage des gisements, et a fourni un apport considérable à la prospérité de l'industrie.

Ajoutons, enfin, que la sollicitude que le gouvernement fédéral ainsi que les différents Etats de l'Empire apportent à l'extension des diverses voies de communication, exerce sa part d'influence sur le développement industriel et économique du pays. Il est, en effet, de la plus haute importance que matières premières et produits fabriqués puissent être transportés avec un minimum de fret et aussi rapidement que possible.

Nous ne nous étendrons pas davantage sur ce sujet qui intéresse non seulement l'industrie chimique, mais toutes autres branches de l'activité nationale[2].

VII. — Organisation scientifique.

Les conditions économiques particulièrement favorables que nous venons d'exposer, ajoutées aux causes d'ordre politique et moral dont il a été question plus haut, ont, sans aucun doute, puissamment contribué au développement de l'industrie et du commerce allemands depuis un quart de siècle.

Mais, en ce qui concerne l'industrie chimique en particulier, son brillant essor, dans les voies les plus diverses, est principalement dû à l'organisation scientifique et à l'utilisation méthodique et judicieuse des forces intellectuelles que cette organisation à mises au service de la partie active et entreprenante de la Nation.

Pendant qu'en France, l'enseignement supérieur était, en quelque sorte, monopolisé par nos grands établissements de la capitale, dont l'unique but est de former des fonctionnaires, et que nos savants se querellaient sur des questions de doctrine et d'Ecole, en Allemagne, grâce à une conception élevée du rôle des Universités, la science était enseignée dans cet esprit large et tolérant, qui, seul, convient à son évolution logique et rationnelle.

L'enseignement supérieur se donne actuellement en Allemagne dans les Universités et dans les Ecoles polytechniques (*Polytechnicum* ou *technische Hochschule*).

Indépendamment de ces établissements, il existe des écoles, des instituts ou des académies spécialement destinés à l'étude de la Chimie et de la Physique générales avec certaines applications que ces sciences comportent. Il en est ainsi à l'Ecole de Chimie de Mulhouse, qui a comme spécialité les matières colorantes avec leurs applications à la teinture et à l'impression, de l'Institut Electrochimique de Darmstadt, des Académies des Mines de Freiberg, de Clausthal et de Münster. L'Allemagne possède, enfin, un certain nombre d'écoles techniques (Fachschule), consacrées à une branche déterminée de l'industrie, comme l'Ecole de Teinturerie et d'Apprêts de Crefeld, l'Ecole de Tannerie de Freiberg, l'Ecole de Sucrerie de Brunswick, les Ecoles de Brasserie de Munich et de Berlin, les Ecoles de Céramique de Höhr en Hesse-Nassau, de Bunzlau et de Lauban (Silésie), etc.[3].

Nous devons ajouter qu'outre ces établissements d'enseignement supérieur, il existe des écoles industrielles moyennes (technische Mittelschulen, Technica), qui servent d'écoles préparatoires pour entrer dans les écoles techniques (Hochschule) et qui comprennent, outre des sections de Mécanique ou de Construction, une section de Chimie. Une institution semblable fonctionne à Nuremberg. Comme on le voit, la Chimie est tellement en honneur en Allemagne que la spécialisation y commence déjà dans les écoles professionnelles.

On a essayé de généraliser ce dernier système dans d'autres écoles du même genre, de façon à former des chimistes de second ordre (Chemikanten), auxquels on aurait délivré un diplôme et qui, dans les grandes fabriques, auraient été placés sous les ordres d'un chimiste de première classe, sortant de l'Université ou d'une Ecole polytechnique supérieure.

1. G. Blondel : *Essor industriel et commercial du peuple allemand*, p. 48.
2. G. Blondel : *Essor industriel et commercial du peuple allemand*, p. 116.
3. Nous ne considérons, dans cette énumération, que les écoles techniques qui s'occupent uniquement d'une des applications de la Chimie, et passons sous silence les écoles de Filature et de Tissage, de Mécanique, d'Electrotechnique, où la Chimie ne joue aucun rôle.

Digitized by Google

Etant donnée la pléthore de chimistes qui existe actuellement en Allemagne, cette idée a été vivement combattue et semble devoir être abandonnée [1].

L'esprit qui règne dans ces divers établissements varie avec leur origine et le rôle qui leur est dévolu.

§ 1. — Universités.

Ainsi que nous l'avons fait remarquer dans notre rapport sur l'Exposition de Chicago : « Le but des Universités n'est pas, comme on serait tenté de le croire, d'octroyer des parchemins et de former des gradés. Il y a bien des examens académiques, comme le doctorat; mais ils constituent plutôt une recommandation ou un ornement, et sont seulement nécessaires pour la carrière de professeur. Les examens, à l'entrée des carrières, sont faits en dehors de l'Université et sont appelés des examens d'Etat (Staatsexamen).

« Les Universités sont des écoles de science libre (Lehrfreiheit), où l'étudiant est également libre d'apprendre ce qu'il juge nécessaire à son instruction (Lernfreiheit). Nulle contrainte, nul assujettissement à des programmes étroits et fixés d'avance. On est pénétré de cette idée qu'à un certain âge « le savoir ne s'impose pas plus que la foi et l'amour ». (Schleiermacher.)

« Ce libre esprit qui règne dans ces centres intellectuels, la façon dont on recrute les professeurs, la double mission d'éducateurs de l'esprit et de pionniers de la science dont ils sont investis, l'indépendance dont jouissent maîtres et élèves, ont exercé la plus heureuse influence, non seulement sur l'évolution intellectuelle de la Nation, mais encore sur les progrès de la science en général.

« En Allemagne, les professeurs, une fois titularisés, sont nommés à vie et inamovibles; ils jouissent, nous le répétons, d'une liberté d'allures et d'esprit qui est des plus favorables à la haute culture et qui ne se rencontre dans aucun autre pays. L'ingérence des Pouvoirs publics dans les questions de personnel est aussi restreinte que possible. Les Universités, tout en étant sous la dépendance des Etats et subventionnées par eux, jouissent d'une autonomie qui leur permet de désigner leur recteur, leurs doyens [2], leurs professeurs, et d'en faire la présentation au Ministre de l'Instruction publique, qui les nomme. Il est bien rare que les décisions prises par l'assemblée des professeurs ne soient pas ratifiées par le Ministre.

« Bien rares sont aussi les cas où les Pouvoirs imposent leur volonté [3]. D'ailleurs l'esprit qui préside au recrutement des maîtres en est la meilleure garantie; il n'est pas sans exercer une influence sur la notoriété et, partant, sur le succès des Universités. Pour être appelé à occuper une chaire, point n'est besoin d'être muni de nombreux diplômes et de subir des concours déprimants, qui ne donnent généralement aucun renseignement sur les facultés inventives des candidats. Il suffit d'avoir fait preuve d'originalité dans les recherches, de s'être révélé un pionnier de la science, d'avoir à son actif des travaux de maître, pour être l'objet d'un appel de la part de l'assemblée des professeurs de l'Université où il y a une vacance.

« Le désir des Universités d'avoir des hommes éminents les conduit même quelquefois à pousser l'éclectisme jusqu'à offrir des chaires à des étrangers [4].

« En aucun pays du monde, le savant ne jouit d'une aussi grande considération qu'en Allemagne. La haute situation qu'il occupe dans la société, le prestige qui l'entoure, suscitent des ambitions, amènent une émulation qui aboutit à la constitution de cette élite de travailleurs dont sont peuplées toutes les branches de l'enseignement supérieur.

« Nombreux sont les fils de grands industriels, de grands propriétaires, de financiers, qui briguent la carrière universitaire. Les places étant limitées, la jeunesse s'adonne aux recherches de bonne heure, ne recule pas devant la tâche, et, comme elle n'est pas arrêtée par les soucis matériels, elle peut mettre au service de la science et sa fortune et son intelligence [5].

1. Voyez *Ch. Ztg.*, 1898, 865, 890, 909, 1063 ; *ibid.*, 1899, 37 et *Z. angew. Ch.*, 1899, 287, 339, 431, 484.

2. Les fonctions de recteur, en Allemagne, sont purement honorifiques et ne durent qu'un an. Le Gouvernement est représenté auprès de chaque Université par un curateur, qui s'occupe de l'administration matérielle des différents établissements. Quant aux doyens, leur mandat est également annuel et non renouvelable d'une année à l'autre.

3. Tout le monde connait l'émoi causé jadis par l'intervention du Chancelier de fer dans une nomination à Berlin, et celui, plus récent, et non apaisé encore, que provoqua à Wurzbourg, la mesure prise par le Ministère de l'Instruction publique de Bavière.

4. L'appel flatteur dont a été l'objet, de la part de l'Académie et de l'Université de Berlin, M. van't Hoff, l'illustre chimiste physicien d'Amsterdam, ancien élève de Wurtz, vient à l'appui de ce que nous avançons.

5. Comme en France, les non privilégiés de la fortune trouvent, dans des bourses octroyées par les Universités et dans des emplois d'assistants, le moyen d'arriver aux mêmes situations que leurs émules plus fortunés.

Digitized by Google

« Aussi, dans le domaine des sciences expérimentales, n'est-il pas rare de voir l'aspirant professeur, une fois *privat docent*, s'entourer de préparateurs, faire des dépenses considérables pour se procurer tel produit rare ou qui demande de longs mois pour être préparé, de façon à enrichir la science de découvertes et à acquérir ainsi la notoriété scientifique, sans laquelle l'accès des chaires lui est interdit. Une fois le but atteint (vers trente ou quarante ans), les habitudes de travail sont prises, le professeur continue à être épris de recherches, et, trouvant un champ plus vaste à son activité, s'entoure de collaborateurs, d'élèves, cherche à faire école, et acquiert, par le fait même, une situation matérielle à laquelle aucun savant français, aucun membre de notre Université ou de nos grandes écoles, quel que soit son mérite, ne peut parvenir, avec l'organisation actuelle.

« Artisans de la gloire et de la prospérité nationales, les professeurs allemands peuvent encore le devenir de leur propre bien-être. Ajoutons aussi que les Etats sont pénétrés de l'idée que nulle ressource, nulle opulence ne doit être ménagée à l'enseignement supérieur, car c'est de lui que tout découle. On peut lui appliquer une expression arabe et dire : « Il est tête de source » et « père de la fécondité [1] ».

« Le budget des vingt-deux Universités de l'Empire dépasse actuellement 31 millions de francs environ et va sans cesse en augmentant, soit par des contributions de l'Etat, soit par celles des particuliers. »

Les lignes qui précèdent, écrites en 1893, sont encore vraies aujourd'hui [2] ; bien que depuis cette époque un certain nombre de réformes et de changements aient été introduits dans le régime de nos Universités.

§ 2. — Ecoles Polytechniques.

Jusque dans ces dernières années, les applications de la science n'étaient, pour ainsi dire, l'objet d'aucun enseignement systématique dans les Universités. Celles-ci restaient confinées dans le domaine de la spéculation pure, tout en développant, dans une mesure aussi large que possible, en ce qui concerne les sciences expérimentales, les exercices pratiques de laboratoire.

Ainsi que nous l'avons déjà exposé, l'enseignement pratique de la Chimie, en particulier, a été inauguré à Giessen, par Liebig, en 1825, et fut introduit et maintenu par ses successeurs et ses émules dans toutes les Universités.

La *Chimie industrielle* ou, pour être plus rigoureux, les *applications de la Chimie*, la Technologie, comme, d'ailleurs, toutes les sciences appliquées, font partie des programmes des différentes Ecoles Polytechniques disséminées dans l'Empire.

Au nombre de celles-ci, nous citerons les Ecoles de Berlin (Charlottenbourg), d'Aix-la-Chapelle, de Hanovre, de Carlsruhe, de Munich, de Dresde, de Brunswick, de Darmstadt, de Stuttgart. Loin d'être organisées sur un type uniforme, ces écoles ont chacune son individualité propre et orientent leur enseignement suivant les besoins du milieu pour lequel elles sont destinées. Toutes, néanmoins, ont pour but de former des ingénieurs-mécaniciens, des constructeurs, des architectes, des ingénieurs-chimistes. Dans toutes, à côté de la Chimie générale, on enseigne différentes branches de la Chimie technique, la Physique, la Minéralogie, l'Economie nationale, toutes sciences nécessaires à l'éducation du chimiste industriel. Celui-ci est même tenu d'y acquérir des connaissances sommaires sur les machines les plus usitées dans l'industrie, ainsi que des notions sur les constructions les plus simples.

Plusieurs d'entre ces écoles, comme celle d'Aix-la-Chapelle, de Berlin, de Darmstadt, de Stuttgart, n'ont même pas hésité à organiser un enseignement et des laboratoires d'Electrochimie, le jour où cette science s'est révélée comme susceptible de recevoir des applications pratiques.

La durée des études varie, avec les écoles, de trois à quatre ans. Ces études sont sanctionnées par une série d'épreuves et un examen final, à la suite duquel l'établissement confère au candidat un diplôme d'ingénieur-chimiste.

Comme les Universités, nous pouvons même ajouter plus qu'elles, ces écoles, bien qu'organisées et fonctionnant sous un autre régime, sont actuellement l'objet d'une attention, d'une sollicitude constantes de la part des Pouvoirs publics et des industriels.

Les succès qu'elles ont remportés et la faveur dont elles jouissent font que leur fréquentation a triplé depuis dix ans. Aussi, désireuses de jouir des mêmes privilèges que les Universités, leurs rivales, ont-elles instamment demandé et finalement obtenu le droit de conférer le titre de docteur-ingénieur à ceux de leurs élèves qui en seraient jugés dignes. En Allemagne, aussi bien et même plus qu'en France, on a le fétichisme du parchemin et du titre.

1. Maxime du Camp : *Le Crépuscule*.
2. A. Haller : *Introduction à l'Industrie chimique*, p. 23.

Digitized by Google

En octroyant ce privilège aux *Technische Hochschulen*, l'Empereur a même proclamé solennellement que « ces écoles doivent être traitées par leurs sœurs aînées, les Universités, comme des égales et non plus comme des servantes ». Et, dans un discours lu par le Recteur de l'Ecole Polytechnique de Charlottenbourg, Guillaume II a affirmé plus nettement encore son opinion, en disant :

« C'est pour moi une grande satisfaction d'avoir pu accorder aux écoles techniques le droit de conférer cette distinction (le titre de docteur). Vous savez que j'ai eu à surmonter des résistances acharnées ; elles sont aujourd'hui brisées. J'ai voulu mettre au premier plan les écoles techniques, qui ont une grande tâche à remplir, non seulement au point de vue de la science appliquée, mais au point de vue social, car le problème social n'est pas encore résolu comme je le voudrais. Vous pouvez exercer une action décisive sur les conditions sociales ; vos relations fréquentes avec le monde du travail et le monde industriel vous permettent d'agir, dans une foule de cas, par votre influence et aussi par votre initiative.

« Vous devez rendre clairs aux yeux de vos élèves leurs devoirs sociaux envers les ouvriers. Ainsi donc, je compte sur vous. Vous serez à la peine, mais vous serez aussi à l'honneur.

« Notre enseignement technique a déjà remporté des succès importants. Notre patrie tout entière et nos colonies ont fort besoin de votre intelligence. Aussi, la considération dont vous jouissez dans le pays est-elle très grande. Les meilleures familles dirigent leurs fils vers la science industrielle ; ce mouvement, je l'espère, ne fera que s'accentuer.

« A l'étranger aussi, votre prestige est considérable et les élèves qu'il vous envoie parlent avec le plus grand enthousiasme de l'enseignement qu'ils ont reçu en Allemagne. Il est bon que vous attiriez l'étranger ; notre travail national n'en sera que plus apprécié. En Angleterre, j'ai rencontré partout, et dernièrement encore, la plus haute estime pour les écoles techniques. On y juge à leur valeur l'enseignement que vous donnez et les résultats que vous obtenez. Consacrez-vous donc, comme par le passé, de toutes vos forces à votre devoir économique et social [1]. »

Ce qui frappe dans ces déclarations, c'est, d'abord, la douce illusion qu'elles décèlent relativement à la recherche de la solution des problèmes sociaux par la voie des écoles techniques. C'est, ensuite, la méconnaissance de la part importante qui revient aux Universités dans la prospérité actuelle de l'Empire. Sans doute, on sait, par une série de mesures disciplinaires, qui ont atteint certains professeurs, parce qu'ils exprimaient trop librement leurs opinions et leurs critiques, et par les protestations véhémentes soulevées par ces mesures, qui furent considérées comme attentatoires à la liberté des doctrines et de la parole dans les Universités, que celles-ci ne sont, en général, pas en faveur auprès de l'autorité supérieure.

Tout exagérée qu'elle paraisse à première vue, nous sommes enclin à partager l'idée formulée par ce savant qui disait que « la liberté absolue des tendances, allant même jusqu'à l'anarchie, est la condition essentielle du développement scientifique des nations ».

Or, cette liberté, dont nous avons été sevrés si longtemps en France, est un des plus beaux apanages des Universités allemandes.

C'est grâce à elle que toutes les branches du savoir humain ont pu être abordées et cultivées avec cette hauteur de vues et cette largeur d'esprit qui, seules, conviennent à l'étude des problèmes de la Nature. C'est sous son égide que surgissent ou sont recueillies, lorsqu'elles prennent jour à l'étranger, les théories, les doctrines les plus hardies, pour être passées au crible de la discussion et de l'expérience.

L'histoire même de la Chimie ne nous offre-t-elle pas de nombreux exemples de cet esprit de tolérance qu'a témoigné le monde savant d'Allemagne à l'égard des idées nouvelles, lorsqu'elles doivent être profitables à la science ? Qu'il nous suffise de rappeler l'opinion de A.-W. Hofmann sur l'Ecole du chimiste français Gerhardt : « Je n'examinerai pas si mes nombreux travaux ont pu contribuer à assurer, et jusqu'à quel point, le développement de cette Ecole, mais je lui dois de proclamer que c'est à ces doctrines que j'ai puisé les précieux encouragements pour de nouvelles recherches, les indications les plus précises pour l'exacte interprétation des faits observés, à sa notation, enfin, que j'ai dû l'expression la plus simple pour exposer et grouper les résultats acquis.

« De fait, les avantages de ces doctrines sont si grands, l'économie de temps et d'efforts est si considérable pour le maître comme pour l'élève que c'est un devoir pour moi, plus puissant encore dans ma nouvelle situation d'académicien, de travailler de toutes mes forces au développement de la Chimie moderne. » Et, dans une autre circonstance, Hofmann s'exprima avec non moins de liberté : « C'est aux doctrines atomiques sans conteste, et à elles seules, que sont dus les surprenants progrès de la Chimie, durant

1. Voyez *R. G. C.*, Février 1900.

Digitized by Google

ces cinquante dernières années; et, si le développement de la Chimie organique en France a été moins rapide qu'en Allemagne, cela est dû, certainement, en grande partie à l'opposition acharnée qu'ont faite, à l'introduction des théories nouvelles dans l'enseignement, certains savants influents [1]. »

Cette atmosphère de liberté dans laquelle se meuvent les Universités allemandes, le souci constant qu'a le corps savant de leur grandeur et de leur développement, la faculté que possèdent maîtres et élèves de ne pas se confiner dans les limites étroites d'un programme déterminé, la tâche que les premiers se sont imposée de susciter, avant tout, chez leurs disciples le libre jugement, la réflexion et l'initiative personnelles, les découvertes nombreuses qui ont été la conséquence d'une telle conception du rôle de ces établissements d'instruction supérieure, ont, sans contredit, plus contribué à la prospérité générale de l'Allemagne que l'enseignement, fatalement utilitaire, des écoles techniques.

Méconnaître les bienfaits et le prestige qu'a valus à l'Empire le régime de liberté de ses Universités, c'est se refuser à l'évidence même.

N'est-ce pas KANT, un philosophe allemand, qui, dans un de ses ouvrages, a exprimé l'avis que les deux grands obstacles au progrès de l'éducation viennent des parents et des souverains? « Ceux-ci, dit-il, ne l'organisent que pour eux-mêmes : ils ne songent pas à faire des hommes, mais des instruments dociles... »

§ 3. — RÉFORMES INTRODUITES DANS L'ENSEIGNEMENT. CRÉATION DE NOUVEAUX LABORATOIRES

Il serait, sans doute, téméraire d'affirmer que tout est pour le mieux dans les Universités allemandes, et il serait non moins injuste de prétendre que les écoles techniques n'ont pas leur utilité et ne répondent pas à un besoin réel de l'industrie.

Les premières ont donné lieu à une vive critique, tant sous le rapport d'une sorte de relâchement qui y règne, que sous celui de l'insuffisance notoire de beaucoup de candidats. « La liberté académique est un grand bienfait ; mais elle comprend fatalement celle de pouvoir gaspiller outre mesure son temps et son énergie, et, à cela, il n'y a comme contre-poids que le sentiment du devoir et l'amour de l'étude. On ne peut pas dire que la vie extérieure, la vie de plaisir de l'étudiant, soit plus dissolue et fasse perdre plus de temps que jadis; mais, dans tous les cas, il ne possède plus au même degré ce sentiment du devoir et ce désir d'acquérir la haute culture [2] comme autrefois.

En ce qui concerne l'enseignement chimique, journaux et tribunes ont retenti des doléances des maîtres et des industriels pendant plusieurs années.

Toujours soucieux de conserver cette sorte d'hégémonie qu'ils ont acquise dans certains compartiments de la production chimique, les chefs d'usines, bien placés pour se rendre compte du savoir des chimistes qu'ils emploient, sont à même de connaître les lacunes qui proviennent d'un enseignement incomplètement ou mal distribué, et ne se font pas faute de les signaler. Malgré les succès incontestables et incontestés qu'ils ont remportés à l'Exposion de Chicago, malgré aussi l'augmentation sans cesse croissante de leurs chiffres d'affaires, de leur clientèle, ils n'ont jamais perdu de vue et reconnaissent hautement que la prospérité de leur industrie est due à l'éducation soignée, à l'instruction élevée que les chimistes ont reçues dans les écoles de haut enseignement de l'Allemagne [3]. Aussi sont-ils constamment préoccupés de modifier, de compléter et de perfectionner ce haut enseignement. Consultation des intéressés à l'effet de savoir quel est le mode d'instruction qui convient le mieux au chimiste industriel, de celui que donnent les Universités ou de celui que réalisent les écoles techniques [4]; enquêtes auprès des maîtres et des industriels, afin de connaître leur opinion sur la valeur respective : 1° des diplômes conférés par les diverses écoles de l'Empire; 2° du doctorat délivré par les Universités ; vœu formulé pour qu'on exige de tout candidat chimiste qu'avant d'entrer dans un établissement d'instruction supérieure, il ait fait des études secondaires très complètes et soit muni du certificat (*Abiturientenexamen*) qui les couronne [5]; grand débat relatif aux propositions formulées par divers industriels auxquels se sont ralliés quelques hommes de science, relativement à l'institution d'un examen d'Etat (*Staatsexamen*) pour les chimistes, examen d'un caractère analogue à celui imposé aux médecins et aux pharmaciens, afin qu'ils pré-

1. Vie et œuvre de HOFMANN, par MM. E. NŒLTING et GERBER, *Monit. scient.*, 1897, 94.

2. *Der Universitætsunterricht und die Erfordernisse der Gegenwart*, par le docteur Ernst BERNHEIM, professeur à l'Université de Greifswald.

3. DUISBERG, *Z. angew. Ch.*, 1895, 420 ; 1896, 108.

4. *Chemische Industrie*, 1896, 19, 1 ; *Ch. Ztg.*, 1896, 49 ; *Das Studium der technischen Chemie*, par M. F. FISCHER, 81.

5. Ce vœu a été renouvelé avec une nouvelle force au dernier Congrès de la Société des Chimistes allemands, qui s'est tenu à Dusseldorf du 21 au 24 mai 1902.

Digitized by Google

sentent plus de garanties de savoir auprès de ceux qui ont recours à leurs offices (ce qui nous paraît absolument illusoire) ; démarches et sollicitations pressantes auprès des Pouvoirs publics en vue de la création de nouvelles chaires, de nouveaux enseignements, de laboratoires et d'instituts de Chimie, d'Electrochimie et de Chimie physique conformes aux progrès actuels de la science, etc., tout a été mis en œuvre pour se renseigner, s'éclairer et pour trouver des solutions satisfaisant à la fois les partisans de la liberté d'apprendre, seul moyen de favoriser la réflexion personnelle et de sauvegarder le développement individuel, et ceux qui ont foi dans les examens comme moyen de sélectionner les intelligences.

Toutes ces enquêtes, ces polémiques et ces discussions, dont les échos ont retenti, à plusieurs reprises, jusqu'au Reichstag, et auxquelles ont pris part les chimistes les plus éminents et les industriels les mieux qualifiés, ont finalement abouti aux mesures et résolutions suivantes :

1° *Autorisation accordée aux Ecoles techniques de Prusse de délivrer le titre de docteur* aux élèves qui auront fait un travail personnel. Satisfaction purement platonique, qui ne modifiera en rien la valeur individuelle des candidats, mais qui accentuera les rivalités existantes entre les Universités et ces écoles.

Il est même à craindre qu'elle n'exerce une fâcheuse influence sur l'orientation nouvelle qu'elle ne manquera pas de provoquer dans les premières, qui se verront délaissées, tant les idées utilitaires ont fait de progrès en Allemagne depuis un quart de siècle ;

2° *Institution d'un examen d'Etat pour les chimistes analystes*, et en particulier, pour ceux qui s'occupent des analyses des matières alimentaires (*Nahrungsmittelchemiker*). La pléthore des chimistes qui fréquentent les écoles d'instruction supérieure et les écoles professionnelles tous les ans (2.000 à 3.000[1]) a une répercussion sur toute la productivité de l'Empire. Selon leur savoir, leurs habitudes; leurs préférences et aussi leur moralité, les uns alimentent ou renouvellent par leur esprit d'invention les divers compartiments de l'industrie chimique ; les autres ne sont au contraire, que de simples, mais indispensables rouages dans certaines usines ou dans quelques administrations de l'Etat ; il en existe enfin, et ils sont nombreux, qui, ne réussissant pas, pour une raison ou pour une autre, et dont la conscience n'est pas étouffée par des scrupules, font de leur science un usage moins noble et la mettent au service de cette catégorie d'industriels qui ne reculent devant aucun moyen pour arriver à faire fortune. On sait, en effet, combien la contrefaçon sévit en Allemagne. Tout ce qui est l'objet d'une grande consommation est exposé à être falsifié ou à être imité. Les matières alimentaires et les boissons surtout n'échappent pas à ce fléau. Comme les lois répressives de ce genre de délit sont fort sévères et *toujours appliquées*, les différents Etats de l'Empire, devant la marée montante des falsificateurs et des contrefacteurs, se sont vus contraints de s'entourer de garanties quant aux experts et aux fonctionnaires techniques qui sont appelés à donner leur avis en cas de poursuite. D'où l'institution d'un examen d'Etat pour les chimistes analystes des denrées alimentaires ;

3° *Formation d'une Ligue, d'une Association entre les chefs de laboratoire des Universités et des Ecoles polytechniques* (*Verband der Laboratoriums-Vorstände an deutschen Hochschulen*), dont le siège est à Munich, et a pour mission de veiller au développement et au progrès de l'enseignement chimique dans les hautes écoles de l'Empire.

Tout chef de laboratoire a le droit de faire partie de l'Association.

Celle-ci cherche à atteindre son but :

a. En se mettant en relation avec tous les hommes, toutes les autorités et toutes les corporations compétentes ;

b. Par une entente sur un ensemble de communes mesures à prendre pour assurer aux étudiants une instruction solide ;

c. Par la publication d'un Bulletin de l'Association ;

d. Par des rapports personnels entre les différents membres.

Les affaires de l'Association sont gérées par un Comité composé d'un président, d'un vice-président, d'un secrétaire, qui est en même temps directeur du Bulletin, d'un trésorier et de deux assesseurs.

L'Association tient régulièrement une assemblée générale par an, à l'effet d'examiner les comptes rendus du Comité, de procéder aux élections, de fixer l'époque et le lieu de la prochaine réunion, et de statuer sur les admissions.

L'Association se propose, avant tout, de faire subir à l'étudiant chimiste, devant une Commission composée de ses maîtres habituels et présidée par le chef du laboratoire, un

1. Voyez LIPPMANN, *Z. angew Ch.*, 1894, 374.

Digitized by Google

examen pratique d'analyse qualitative, quantitative et volumétrique, ainsi qu'une épreuve orale sur la Chimie minérale, la Chimie analytique et les éléments de la Chimie organique.

Cet examen, qui n'a aucun rapport avec les examens de doctorat et de diplôme, ni avec la question de l'examen d'Etat (*Staatsexamen*), a pour but :

1° De donner à l'étudiant une sanction à ses études préliminaires de Chimie;

2° De donner aux directeurs d'instituts, d'une part un moyen de s'assurer si les élèves ayant fréquenté leurs laboratoires ont des connaissances suffisantes dans toutes les branches de la Chimie élémentaire, et d'autre part, de pouvoir se rendre compte du savoir des étudiants étrangers qui viennent d'une autre école ou de laboratoires privés;

3° De fournir aux industriels, ou à d'autres personnes qui ont recours aux services du chimiste, une sorte de garantie que ce dernier possède l'instruction élémentaire indispensable. Le paragraphe 2 se termine par cette réflexion : « L'expérience a démontré que les pratiques en usage jusqu'à présent ne pouvaient atteindre ce but[1].»

Suivent les paragraphes 3, 4 et 5, qui ont plutôt trait à la façon dont sont réparties les épreuves, et à d'autres questions de détail.

Comme corollaire, l'instruction ajoute : « Les membres de l'Association sont tenus de ne donner un sujet de thèse ou de diplôme qu'aux étudiants munis du certificat de la Ligue des directeurs de laboratoires. »

Parmi les critiques nombreuses auxquelles a donné lieu l'enseignement de la Chimie au cours de l'agitation que nous avons signalée, il y en a qui étaient vraiment justifiées. La spécialisation précoce et hâtive de beaucoup de jeunes gens avait souvent pour effet de leur laisser ignorer des chapitres importants de la Chimie. Ceux qui avaient du goût pour la Chimie organique délaissaient et ignoraient complètement la Chimie minérale et l'Analyse, et inversement. Il en résultait une instruction tronquée et incomplète.

La solution trouvée, sans l'intervention de l'Etat et par le seul fait d'une entente amiable, est une sauvegarde de la liberté académique, à laquelle les maîtres les plus autorisés (MM. von Bæyer, Ostwald, O. N. Witt, etc.) tenaient avant tout, en même temps qu'elle permet à l'étudiant de donner un libre cours à son développement personnel. Elle donne, en outre, satisfaction à tous ceux, professeurs et industriels, qui déploraient l'insuffisance et les lacunes observées dans l'éducation d'un grand nombre de chimistes.

En 1900, 62 chefs de laboratoires d'Universités et d'écoles techniques avaient acquiescé aux statuts de la Ligue, et le nombre de jeunes gens ayant subi l'examen de l'Association a été : en 1898[2], de 224, dont 182 à 14 Universités et 42 à 6 écoles techniques; en 1899, de 504, dont 374 à 19 Universités et 130 à 10 écoles techniques ; en 1900, de 601, dont 456 à 18 Universités et 145 à 10 écoles techniques.

Ajoutons que, pendant les années 1898-1899, depuis l'origine de la Ligue, et 1899-1900, les étudiants des Universités et écoles faisant partie de l'Association ont soutenu, en 1898-1899[3], 362 thèses en vue du doctorat ou du diplôme de chimiste ; en 1899-1900, 315 thèses en vue du doctorat ou du diplôme de chimiste.

Si l'on se rappelle que toutes ces thèses portent sur des sujets originaux et contiennent toutes des découvertes ou des études très développées sur certaines questions de la technique industrielle, on peut se rendre compte de la production intellectuelle intensive dont les hautes écoles allemandes sont annuellement le siège. Nous devons aussi remarquer que toutes les Universités et écoles techniques ne font pas partie de l'Association, puisque l'Empire comprend 22 Universités.

Les résultats que nous venons de donner sont consignés, avec les noms des candidats ayant satisfait à l'examen ou au doctorat, dans le Bulletin de la Ligue, dont un numéro paraît tous les ans chez les éditeurs Veit et Cie, à Leipzig.

4° *Création de chaires de Chimie minérale, de Chimie physique et d'Electrochimie, et de Chimie industrielle, dans les Universités et les écoles techniques.* — Dans la plupart des Universités, et cela pour des raisons d'ordre intérieur, et aussi d'intérêt pour les maîtres, la Chimie minérale et la Chimie organique étaient et sont encore enseignées par le même professeur. Or, comme la grande majorité des savants allemands ont une prédilection pour la Chimie organique, il en résulte que la jeunesse s'oriente de préférence vers cette science et que les travaux de recherches portent surtout sur la Chimie organique. Les

1. Qu'il nous soit permis de faire remarquer que, depuis sa fondation, en 1890, nous avons introduit à l'Institut chimique de Nancy un examen semblable, qui couronne les études de Chimie générale, d'analyse qualitative et quantitative, de Chimie physique et de minéralogie, au bout de la deuxième année de fréquentation des laboratoires de l'Institut.

2. Cette année ne compte qu'un semestre, l'Association n'ayant fonctionné qu'à la fin du semestre d'été 1898.

3. Trois semestres.

Digitized by Google

découvertes de Chimie minérale faites à l'étranger, notamment en France et en Angleterre, n'ont pas manqué d'attirer l'attention des hommes de science et des industriels, qui ont demandé avec instance la création de chaires et d'instituts de Chimie inorganique[1]. Jusqu'à présent, il n'a guère été donné satisfaction aux promoteurs de ces créations. Il existe cependant des chaires et des laboratoires de Chimie minérale aux Académies de Freiberg, de Clausthal et de Münster, ainsi qu'à l'Université de Munich. Quant aux écoles polytechniques, elles possèdent toutes un enseignement spécial de cette partie de la Chimie.

Nous avons déjà eu l'occasion de signaler les nombreuses créations de chaires de Chimie physique et d'Electrochimie, qui ont été faites depuis que des applications nombreuses, découlant d'études faites dans ce dernier domaine de la science, ont été réalisées dans l'industrie[2].

Quant aux enseignements de Chimie industrielle et de Technologie, à part les Universités de Greifswald, d'Iéna, de Marbourg, de Munich, de Rostock et de Tubingue, toutes les autres possédaient en 1896-1897 un enseignement sur les applications soit de la Chimie minérale, soit de la Chimie organique.

Enfin, dans toutes les Ecoles techniques, il existe des chaires de Technologie chimique.

5° *Création d'instituts et de laboratoires de Chimie.* — Dans notre Rapport sur l'Exposition de Chicago, nous n'avons pas manqué d'insister sur les sacrifices qu'ont faits et que font constamment les différents États pour maintenir leurs instituts de Chimie et leurs chefs, dans une situation qui leur permette non seulement de former la jeunesse à la laborieuse carrière de chimiste, mais encore de contribuer, par leurs recherches, à l'avancement de la science.

Depuis cette époque, nombreuses sont les créations et les reconstructions effectuées dans les Universités et les Ecoles techniques :

C'est l'Institut chimique de Halle qui a été reconstruit à nouveaux frais (375.000 francs), bien que l'ancien établissement, devenu trop exigu, ne datât que de trente ans.

C'est l'Institut de Chimie de Wurzbourg, en Bavière, à la construction duquel on a consacré 802.500 francs et où il y a place pour 148 étudiants. Le Grand-Duché de Hesse-Darmstadt n'a pas fait des sacrifices moindres et a voté, en 1895, une somme de 524.000 francs pour l'érection d'un Institut de Chimie et d'Electrochimie à Darmstadt.

L'Ecole Polytechnique de Carlsruhe n'a pas été moins bien partagée par le Gouvernement badois, qui, en 1895, lui a voté 750.000 francs pour la construction d'un Institut électrotechnique, et qui, récemment encore, vient de lui voter près de 500.000 francs pour un Institut chimique.

Göttingue, de son côté, a eu le privilège de posséder le premier institut autonome de Chimie physique et d'Electrochimie, pour lequel M. Nernst, son savant directeur, a eu 180.000 francs de l'Etat et 25.000 francs de la Société Krupp et Cie, d'Essen.

Peu de temps après, son maître, M. Ostwald, de l'Université de Leipzig, obtint 450.000 francs, plus l'emplacement, pour la construction d'un Institut de Chimie physique, qui comprend des laboratoires modèles et un pavillon d'habitation des plus confortables pour son directeur.

L'Institut chimique de Bonn, première création d'Hofmann, auquel on a consacré, en 1865-68, 500.000 francs, puis, sous Kékulé, 150.000 francs (1873-74), vient encore d'être l'objet d'un agrandissement qui a coûté 412.500 francs.

Mais, de toutes les Universités, la mieux dotée a été celle de Berlin. Bien que son Institut de Chimie, créé par Hofmann, fût de date relativement récente (1868), le Gouvernement prussien, sur la demande de M. E. Fischer, mit, dès 1897, à la disposition de l'éminent savant une somme de 2.062.500 francs en plusieurs annuités, dont 1.500.000 francs environ ont été consacrés au bâtiment principal, 60.000 francs pour le bâtiment des machines, 70.000 francs pour le logement du directeur, plus de 300.000 francs pour l'aménagement intérieur et environ 50.000 francs pour diverses constructions secondaires. Ces magnifiques laboratoires comprennent 250 places pour les élèves, et 25 autres pour des étudiants plus avancés qui désirent se consacrer à des recherches originales.

D'autres Universités ou écoles, comme celles de Kœnigsberg, de Marbourg, d'Iéna, de Fribourg, de Breslau et l'Académie de Münster, ont eu des sommes plus ou moins considérables pour l'agrandissement ou la reconstitution de leurs laboratoires de Chimie. Et ce n'est

1. Voyez, à cet égard, *Ch. Ztg.*, 1898, 971 et 1899, 35, et aussi la longue polémique soulevée par le projet de création d'une chaire et d'un Institut de Chimie minérale à Göttingue, *Ch. Ztg.*, 1900-1901. Voyez aussi le discours du docteur Böttinger, député au Reichstag, à l'assemblée générale de la Société d'électrochimie, *Z. f. Elektroch.*, 1897-1898, 21.

2. Voyez aussi A. Haller, *Rev. gén. des Sciences*, 1897, 8, 228.

Digitized by Google

pas toujours uniquement l'Etat qui fournit les sommes nécessaires; mais des particuliers ou des Sociétés contribuent souvent aux frais que nécessitent les travaux. C'est ainsi que la maison Zeiss a donné, il y a quelques années, une somme de 625.000 francs pour la reconstruction de l'Université d'Iéna; un anonyme y a ajouté 125.000 francs, et la ville même a voté pour le même but 187.250 francs.

Ces sortes de donations de la part du public ne sont pas rares en Allemagne. En moins de neuf ans (1885-1894), l'Université de Berlin seule a reçu 2.221.362 francs. Il est vrai que cette somme ne doit pas être consacrée à des constructions. L'Université ne dispose que des intérêts, qui sont destinés à être distribués en bourses aux étudiants nécessiteux à encourager les travaux originaux, à permettre soit à des jeunes gens docteurs, soit à des agrégés, de faire des voyages d'études, etc.

Pour en revenir aux laboratoires de Chimie, « leur direction est toujours confiée à des hommes d'une haute autorité scientifique et qui se donnent pour tâche, non seulement d'initier la jeunesse à la pratique de la Chimie, mais encore et surtout d'éveiller en elle l'esprit de recherche et de susciter leur initiative dans la voie des découvertes.

« C'est avec de tels moyens et avec une telle conception de leurs devoirs que les chimistes allemands sont arrivés à accumuler cette masse de matériaux dans toutes les branches de la science chimique; c'est en instituant ces *usines* de science pure et appliquée qu'ils ont réussi à former ces légions de chimistes qui peuplent non seulement les laboratoires et les fabriques allemands, mais encore bien des Universités et des usines étrangères. Il est, en effet, à remarquer que ce ne sont pas uniquement ses nationaux que l'Allemagne attire et instruit, mais encore les étrangers. Ceux-ci y affluent, en partie à cause de la réputation des Universités, en partie aussi, il faut le reconnaître, à cause de la facilité avec laquelle on y obtient le grade de docteur[1]; et, de retour dans leurs foyers, ils gardent le souvenir des maîtres qui les ont instruits et de la nation qui les a accueillis.

« C'est ainsi que, l'émigration d'une partie de la nation aidant, se fait la diffusion de la science allemande, des idées allemandes et... des marchandises et produits allemands. Propagande naturelle, n'exigeant point d'effort et toute au bénéfice de l'Allemagne, qui recouvre ainsi au centuple les sacrifices qu'elle faits pour son enseignement[2]. »

Dans ce qui précède, nous avons résumé, aussi fidèlement que possible, les principaux points soulevés dans ce grand débat, dont l'enseignement chimique dans les Hautes Ecoles a fait les frais pendant une période de dix ans environ. Bien des lacunes, bien des faiblesses et aussi bien des inquiétudes sur les tendances actuelles ont été dévoilées par des esprits éclairés et, avant tout, soucieux de la haute culture du peuple allemand.

Au moment même où l'industrie chimique, comme, d'ailleurs, toutes les autres industries de l'Empire, est arrivée à l'apogée de sa grandeur, il n'est pas sans intérêt de constater que, loin de se reposer sur leurs lauriers, Pouvoirs publics, hommes de science et chefs d'industrie songent à l'avenir et se mettent en mesure de pouvoir conserver cette sorte d'hégémonie qu'ils ont acquise grâce à leur organisation scientifique. La voie dans laquelle ils semblent vouloir s'engager est-elle la vraie pour arriver au but cherché?

Quoi qu'il en soit, pour ceux que ce long débat intéresserait, nous signalerons : 1° la brochure du Professeur Alex. Naumann, de Giessen, intitulée *Die Chemikerprüfung.*; 2° la brochure de M. Lossen, directeur de l'Institut de Chimie de l'Université de Kœnigsberg : *Ausbildung und Examina der Chemiker*; 3° un gros fascicule intitulé : *Das Studium der technischen Chemie an den Universitaeten und technischen Hochschuleu Deutschlands*, sorte de reproduction et de résumé de toutes les discussions, enquêtes et résolutions prises jusqu'en 1897, par M. le Professeur Ferd. Fischer de Göttingue; 4° enfin, une série d'articles, de comptes rendus de discussions au Reichstag ou au sein de la *Société pour la défense des intérêts de l'Industrie chimique allemande*, de l'*Association des Chimistes allemands* et de la *Société d'Electrochimie*, qui est devenue depuis *Société de Bunsen*, tous articles et comptes rendus parus dans la *Chemiker Zeitung* du Dr Krause, dans la *Zeitschrift für angewandte Chemie* du Dr Ferd. Fischer, dans la *Chemische Industrie* et dans la *Zeitschrift für Elektro-Chemie*.

1. La facilité avec laquelle les Hautes Ecoles allemandes accordent aux étrangers les moyens d'acquérir le doctorat en philosophie, ou le diplôme de chimiste, a ses inconvénients. Aussi a-t-on entrepris une campagne à l'effet d'exiger de tous les candidats, tant nationaux qu'étrangers, qui se présentent au doctorat, un diplôme ou un certificat attestant qu'ils ont une instruction secondaire suffisante (Baccalauréat, Abiturientenexamen). Cette mesure, déjà appliquée à Berlin depuis 1900, s'adresse surtout aux étrangers (Anglais et Américains), et a pour cause le discrédit dans lequel est tombé le doctorat en philosophie, parce qu'on accepte dans les Hautes Ecoles n'importe quel candidat, quelle que soit son éducation première. (*Ch. Ztg.*, 1898, 865, 899, 923, 981, 1019; 1900, 291.)

2. A. Haller : *Rapport sur l'Exposition de Chicago.*

Digitized by Google

VIII. — Résultats obtenus.

Nous venons de donner un aperçu des ressources dont dispose la science allemande et des nombreux foyers d'où cette science rayonne et se répand à travers l'Empire.

Nous allons voir maintenant comment elle est mise en œuvre par l'industrie et quels sont les bienfaits que celle-ci en tire.

La Chimie est depuis longtemps en Allemagne une carrière. Il n'est pas une usine de produits chimiques, de matières colorantes, de produits pharmaceutiques ou de parfums; il n'est pas une teinturerie, pas une fabrique de tissus imprimés, etc., qui n'emploie un ou plusieurs chimistes.

Comme nous avons déjà eu l'occasion de le dire, il en est même, et elles sont nombreuses, qui, à côté des ateliers de fabrication toujours dirigés par des chimistes, possèdent de vastes laboratoires, de véritables usines de recherches qui, au point de vue des aménagements, peuvent rivaliser avec les plus beaux instituts des Universités ou des écoles techniques. Ces laboratoires sont peuplés de chimistes qui, pour la plupart, ont déjà fait leurs preuves, et dont la fonction est de poursuivre des recherches, dans une direction déterminée et utile à l'industrie qui les emploie.

Le choix de ces collaborateurs ne se fait pas au hasard, et il ne suffit pas d'être muni d'un diplôme pour être accrédité; comme lorsqu'il s'agit de pourvoir à un enseignement dans les Hautes Ecoles, beaucoup d'entre eux sont appelés sur la foi des travaux qu'ils ont publiés et de la réputation qu'ils ont acquise dans la spécialité à laquelle ils se sont voués [1].

Les industriels sont toujours à l'affût et au courant des originalités qui se révèlent, et sont prêts à faire les offres les plus brillantes aux laborieux qui, par leurs découvertes, peuvent ajouter à la prospérité de leur établissement.

Un trait non moins significatif, qu'il convient de citer : lors même qu'ils sont rétribués par les usines auxquelles ils sont attachés, beaucoup de chimistes gardent la propriété scientifique de leurs découvertes, dont l'exploitation seule, protégée par la prise de brevets, appartient à l'usine.

Enfin, dans la plupart des établissements, pour susciter l'émulation, on attribue à l'auteur d'un produit, d'un procédé nouveau ou d'une amélioration une part des bénéfices qu'entraîne la découverte ou le perfectionnement. Voilà pour le travail intérieur des usines. Mais celles-ci ne se bornent point à mettre en action leur propre personnel. Elles s'attachent encore souvent, comme conseils, les professeurs des Hautes Ecoles les plus renommés, ou s'assurant la propriété de leurs découvertes éventuelles. Les savants, en Allemagne, ne dédaignent, d'ailleurs, pas de prendre, eux-mêmes, des brevets, qu'ils cèdent ensuite aux fabriques qui désirent les exploiter.

On le voit, c'est un vrai drainage de la production scientifique au profit de l'industrie. Toutes les réactions, tous les procédés de synthèse nouveaux, qui sont susceptibles de recevoir une application immédiate ou éventuelle, sont brevetés ou monopolisés par l'industrie nationale. Il faut reconnaître que, si les progrès de la Chimie pure ont exercé une influence féconde sur l'industrie, celle-ci a fait bénéficier la science de nombreux perfectionnements réalisés dans ses usines. De plus, grâce à l'étendue et à la puissance des moyens qu'elle met en œuvre, l'industrie, par son concours, a permis à bien des savants allemands de mener à bonne fin des recherches qu'il eût été impossible de réaliser sans de fortes dépenses et de grandes pertes de temps, dans les laboratoires des Hautes Ecoles [2].

Les bienfaits que l'industrie allemande a tirés de l'ensemble des moyens qu'elle a à sa disposition se traduisent non seulement par l'augmentation sans cesse croissante de ses transactions avec l'étranger et de ses usines, mais encore par l'amélioration des salaires des ouvriers, et le rendement des valeurs mises en œuvre.

Dans le tableau III, nous donnons un aperçu de l'accroissement constant du nombre des exploitations enrôlées dans la *Berufsgenossenschaft der chemischen Industrie*, ainsi que l'augmentation parallèle du nombre des ouvriers employés, du salaire total distribué et de la moyenne annuelle du salaire par ouvrier (l'année comptant 300 jours de travail).

1. Dans les Notices concernant les différentes maisons qui ont pris part à l'Exposition, on verra le nombre de chimistes qu'elles emploient. Les usines de matières colorantes sont naturellement celles qui en emploient le plus. C'est ainsi qu'à la Société Badoise, il y en a 148 ; qu'aux Farbenfabriken d'Elberfeld-Leverkus, il en existe 145 ; que l'usine de Hoechst en possède 128 ; que Cassella et Cie en emploient 80 ; qu'à l'Aktien Gesellschaft für Anilinfabrikation, il y en a 55. D'autres maisons, comme celle des Merck de Darmstadt, qui ne fabrique que des produits pharmaceutiques, n'en emploient pas moins de 50, etc.

2. Les considérations sur les résultats obtenus, que nous venons de développer, sont, à peu de chose près, celles qui ont figuré dans l'introduction de notre rapport sur l'Exposition de Chicago. Elles sont toujours d'actualité.

Digitized by Google

TABLEAU III. — *Statistique des usines faisant partie de l'Association professionnelle de l'Industrie chimique allemande.*

Années.	Usines.	Ouvriers.	Salaire.	
			Total.	par tête d'ouvrier.
			fr.	fr. c.
1887	4.235	82.211	78.387.975	946 40
1888	4.464	84.315	82.055.016	973 19
1889	4.809	90.585	89.138.125	988 37
1890	5.043	97.498	100.093.370	1.026 56
1891	5.273	100.285	104.819.946	1.045 20
1892	5.393	102.101	112.267.067	1.089 76
1893	5.601	106.006	117.652.110	1.099 11
1894	5.758	110.348	123.281.882	1.106 25
1895	5.947	114.581	129.333.122	1.117 50
1896	6.144	112.400	142.159.598	1.145 72
1897	6.316	131.100	151.125.000	1.152 53
1898	6.589	135.530	162.000.000	1.185 38
1899	6.911	143.119	174.500.000	1.217 15
1900	7.169	153.011	193.652.137	1.253 50

TABLEAU IV. — *Dividendes moyens des Sociétés par actions dans l'industrie chimique allemande.*

Années.	Dividendes.	Années.	Dividendes.
	%		%
1887	8,92	1894	13,44
1888	9,78	1895	12,71
1889	10,58	1896	12,30
1890	12,81	1897	12,11
1891	11,29	1898	12,69
1892	11,92	1899	13,52
1893	12,18	1900	12,33

TABLEAU V. — *Dividendes moyens des Sociétés par actions groupées suivant leur spécialité.*

Années.	Grande industrie chimique.	Petite industrie chimique.	Matières colorantes artificielles.	Explosifs.	Engrais.	Allumettes et produits similaires.
	%	%	%	%	%	%
1886	5,74	13,44	9,94	17,18	2,27	6,17
1887	6,68	15,84	13,25	15,00	5,29	8,31
1888	7,44	11,86	15,44	16,40	8,25	8,88
1889	7,44	11,71	17,50	13,46	10,45	7,45
1890	7,77	15,48	20,75	19,30	10,14	5,25
1891	7,51	12,27	20,93	12,46	9,53	8,90
1892	8,04	13,90	23,19	14,31	9,75	6,06
1893	10,52	13,25	23,86	15,97	8,62	7,61
1894	12,33	11,89	23,27	16,22	7,00	6,06
1895	10,91	10,82	23,59	17,49	4,04	7,30
1896	12,51	9,53	23,59	14,41	2,43	8,00
1897	12,24	8,21	22,09	14,75	2,66	8,74
1898	13,41	9,78	22,26	14,28	3,46	9,58
1899	13,83	13,12	22,46	13,02	7,48	8,77
1900	12,68	10,64	20,44	11,63	6,57	9,94

Digitized by Google

Il résulte de ce tableau que, pendant ces quinze dernières années, le nombre des usines créées, et la population d'ouvriers qu'elles occupent, ont presque doublé. Quant aux salaires totaux, ils ont augmenté de plus du double, tandis que le salaire individuel moyen s'est accru d'un tiers, puisque, de 3 francs par jour, il est passé à 4 francs.

Les dividendes moyens distribués aux actionnaires des 121 Sociétés par actions[1] qui sont tenues, par la loi, de publier leur bilan tous les ans, ont également suivi une marche ascendante jusque vers l'année 1893, époque depuis laquelle ils se sont à peu près maintenus au même taux (Tableau IV).

Si maintenant, nous considérons les dividendes distribués par les Sociétés, groupées suivant leur spécialité, nous arrivons aux résultats du tableau V.

Tous ces chiffres sont extraits des Rapports, très documentés, que fait M. O. Wenzel à la *Société pour la défense des intérêts de l'Industrie chimique allemande*, tous les ans, dans le courant du mois de septembre. L'auteur ne se borne pas simplement à donner des chiffres, mais il les accompagne de commentaires et appelle l'attention des industriels sur les différents points qui peuvent les intéresser. Ces Rapports sont toujours très suggestifs et permettent de se faire, périodiquement, une idée assez nette de l'état de l'industrie chimique en Allemagne.

Ces statistiques ne s'appliquent, naturellement, qu'à un nombre restreint de maisons (12), si l'on considère l'ensemble des exploitations en activité; mais elles montrent nettement que, malgré l'énorme extension donnée à la fabrication des produits chimiques, cette industrie travaille toujours encore à un taux rémunérateur dans toute l'étendue de l'Empire.

(*A suivre.*)

BIBLIOGRAPHIE

CHIMIE ET PHYSIQUE THÉORIQUES

L'Etat actuel de la Science, d'après le «Rapport» de M. E. Picard; R. d'Adhémar, professeur suppléant à la Faculté libre des sciences de Lille. In-8, 31 p. La Chapelle-Montligeon (Orne), imp. de Notre-Dame-de-Montligeon. (1902.)
Extrait de la Revue de Philosophie.

Précis de législation de la pharmacie. Résumé des leçons faites à l'Ecole supérieure de pharmacie de Paris; P. Coutant, greffier à la Cour de cassation, ancien avocat à la Cour d'appel. In-16, VIII-408 p. Lyon, imp. et lib. Storck et Cie. Paris, 16, rue de Condé. (1902.)
Bibliothèque de l'étudiant en pharmacie.

Lehrbuch der anorganischen Chemie (Traité de chimie inorganique); par le Dr Erdmann, professeur à l'Ecole technique supérieure de Charlottenbourg. In-16, 788 p. avec 291 fig. Brunswick, lib. Vieweg et fils. (1902.)

L'état actuel de la Chimie ne permet plus de rédiger les traités suivant le plan adopté dans les anciens ouvrages. Il faut introduire peu à peu les conceptions modernes et tenir compte des vues nouvelles. Quant il s'agit d'un ouvrage destiné à des élèves, autrement dit, appelé à être en les mains de ceux qui ont tout à apprendre, le problème se complique car s'il faut moderniser l'enseignement, on doit éviter, sous prétexte de nouveauté, de noyer le lecteur dans les idées générales. Le traité du Dr Erdmann débute par des considérations mécaniques et physiques ; l'auteur définit les unités de longueur, masse, revoit le système métrique, puis rappelle les phénomènes produits par l'action de la chaleur sur les corps (fusion, volatilisation, dilatation). Il donne connaissance de la théorie mécanique des gaz et passe de là à la loi d'Avogadro et celle de Dulong et Petit. Les généralités que l'on place ordinairement dans l'introduction des cours de chimie sont alors exposées, le lecteur acquiert la notion d'analyse, de synthèse, de combinaison, de décomposition. C'est après cela que sont données les lois stœchrométriques. De là on passe à la théorie atomique et la détermination des poids moléculaires. Toute cette première partie du volume comprend 78 pages.

Les monographies commencent après cette introduction. Tous les corps connus sont traités, sauf certains éléments hypothétiques que l'auteur laisse systématiquement de côté. Certains chapitres ont été particulièrement soignés, citons les gaz rares de l'atmosphère, le carbone, les métaux rares qui sont très bien condensés, etc.

La partie expérimentale n'a pas été négligée. Dans chaque chapitre à la partie théorique fait suite une autre partie

1. En 1892, le nombre des Sociétés par actions n'était que de 89.

Digitized by Google

intitulée : Technique chimique et expériences. Là sont relatés les détails de préparations et d'expériences à réaliser avec les figures nécessaires pour une bonne compréhension.

L'édition est soignée et accompagnée d'un nombre suffisant de figures bien faites. Nous signalerons en terminant une innovation, l'auteur a accompagné les noms des corps de leurs synonymes et de leur désignation en français, anglais et russe. L'ouvrage du Dr Erdmann est d'une lecture intéressante et au point de vue de l'enseignement, il renferme des idées originales dont il y a à tirer parti.

A. Granger,
Docteur ès Sciences.

Résumé du cours libre de Photographie appliquée professé à la Faculté des Sciences de Lyon ; par M. Seyewetz, sous-directeur de l'École de Chimie industrielle de Lyon. In-16, 320 p. avec fig. Lyon, A. Storck. (1902.)

Les vingt leçons de photographie que fait M. Seyewetz, à la Faculté des Sciences de Lyon, sont traitées à un point de vue tout à fait pratique, mais elles contiennent tous les développements théoriques indispensables à ceux qui doivent opérer en sachant ce qu'ils font. Une fois le matériel décrit, l'auteur insiste particulièrement sur les objectifs qu'il étudie pratiquement et théoriquement. Cette partie du cours ne prend pas moins de cinq leçons, puis viennent les théories photographiques relatives à la formation de l'image, l'exposition, les photomètres et actinomètres et l'étude de la sensibilité des préparations. Après un chapitre consacré à la photographie du mouvement, nous entrons dans le détail des opérations photographiques. Le développement est l'objet d'un examen approfondi, puis l'auteur passe à l'orthochromatisme et aux procédés positifs. Les deux dernières leçons ont trait à la microphotographie.

Sous une forme très condensée et un volume restreint on trouve très bien traitée toute la pratique photographique.

A. Granger,
Docteur ès Sciences.

La photographie pratique ; par L.-P. Clerc. In-16, 326 p. et figures. Paris, lib. Mendel. (1902.)

Comme son titre l'indique l'ouvrage est avant tout pratique ; il est destiné aux amateurs. On rencontre là un choix de procédés au lieu d'une compilation comme cela se voit dans certains ouvrages. En résumé c'est un bon guide. La partie opératoire est précédée d'une partie théorique traitant du matériel photographique et de sa manœuvre.

A. Granger,
Docteur ès Sciences.

Lehrbuch der praktischen Photographie (Traité de photographie pratique); par le Dr Miethe, professeur à l'École technique supérieure de Charlottenbourg. In-6 de 446 p. avec 180 fig. Halle, lib. W. Knapp. (1902.)

Dans cet ouvrage on trouve une division du sujet un peu différente de celle adoptée généralement dans les traités de ce genre. La première partie est consacrée à l'étude de la lumière en photographie, puis viennent les six parties suivantes : la Chimie des procédés photographiques, les appareils photographiques, les procédés négatifs et positifs, reproduction et agrandissement, photographie ortho-chromatique et photographie à la lumière artificielle, l'esthétique photographique dans l'atelier et en plein air. Chacune de ces divisions comprend à son tour plusieurs chapitres. Comme on le voit la manière de présenter la question a été choisie de manière à grouper dans un même endroit du livre tout ce qui se rapporte à un même point.

Les théories tiennent peu de place ; l'ouvrage est destiné aux amateurs qui veulent savoir autre chose que les données opératoires empiriques. La partie pratique qui tient presque tout l'ouvrage est particulièrement soignée.

A. Granger,
Docteur ès Sciences.

Les Eaux souterraines : Eaux potables; eaux thermo-minérales ; recherche ; captage; François Miron, licencié ès sciences physiques, ingénieur civil. Petit in-8, avec 8 figures. (*Encyclopédie scientifique des Aide-Mémoire.*) Lib. Gauthier-Villars. Paris (S. M.)

La question des eaux est toute d'actualité : l'eau potable est l'une des grandes préoccupations des municipalités, et l'eau thermale souvent une cause de richesse pour toute une contrée.

Comment rechercher, capter et amener l'eau potable ou l'eau thermale : tels sont les points qui ont été traités par l'auteur d'une façon complète dans cet aide-mémoire.

La première partie est consacrée à l'étude de la formation et de la circulation du réseau hydraulique souterrain, à la liaison intime entre les manières d'être de ce réseau et la structure géologique du sol.

La deuxième partie traite des règles à suivre pour la recherche des nappes d'eaux potables dans les cas les plus divers.

Les procédés de captage sont largement décrits : par puits, par tranchées, par galeries, et un chapitre est consacré à l'épuration par galeries filtrantes.

La troisième partie est consacrée aux eaux thermo-minérales. S'appuyant sur la première partie, l'auteur expose la genèse de

Digitized by Google

ces eaux, les méthodes à suivre dans leur recherche, les procédés de captage. L'auteur termine par la monographie des principales sources françaises, en indiquant pour chacune d'elles l'origine du circuit thermal, le mode de captage appliqué, les conditions géologiques de la contrée, l'altitude, la composition de l'eau, sa température, son débit. Enfin un dernier chapitre est consacré aux *boues thermales*. — *x*.

Annuaire médical et pharmaceutique du Dr Félix Roubaud, et **Almanach général de médecine et de pharmacie de l'Union médicale**, réunis. (54e année, 1902.) In-8, 1.030 p. Paris, imp. Davy; 62, rue Tiquetonne. (1902.) 4 fr.

CHIMIE ET PHYSIQUE INDUSTRIELLES

Leçons d'électricité industrielle; J. Pionchon, directeur de l'Institut électrotechnique de l'Université de Grenoble, professeur à l'Université. T. Ier: Electrostatique; magnétisme; électromagnétisme; électrocinétique; électrothermie; électrochimie. In-8, 365 p. avec fig. Grenoble, imp. générale; Gratier et Cie, édit. (S.M.) 10 fr.

Institut électrotechnique de l'Université de Grenoble.

Cours d'électricité industrielle; M. D. Monnier, professeur à l'Ecole centrale des Arts et Manufactures. 2e édition revue et augmentée. 1 vol. in-8 de 826 p. avec de nombreuses figures. 25 fr. Lib. E. Bernard et Cie, Paris. (1903.)

L'électricité a pris un développement si considérable, dans nos écoles d'ingénieurs, qu'un seul cours n'y suffit plus. A l'Ecole centrale par exemple, le cours de physique générale, professé pendant la première année, comprend une étude d'ensemble des phénomènes électriques; un cours de mesures électriques et de manipulation viennent ensuite. Les années suivantes sont consacrées à compléter ces premières connaissances en insistant sur les théories sans lesquelles il n'y a pas d'ingénieur électricien digne de ce nom, et en abordant l'étude des principales applications de l'électricité, qu'on efforce de rendre familières par des manipulations et des projets spéciaux.

Le cours d'électricité industrielle de M. Monnier, professeur à l'Ecole centrale, a déjà paru en 1889, et cette première édition a été vite épuisée; mais l'auteur n'a voulu donner une deuxième édition qu'après plusieurs années pendant lesquelles il a pu reconnaître les besoins de l'enseignement et étudier tout ce qui a été fait dans un but analogue au sien, consistant à préparer le mieux possible les jeunes ingénieurs à la pratique qui les attend, et à les rendre aptes à comprendre toutes les choses de l'électricité.

L'électricité envahit si rapidement toutes les différentes branches de l'industrie que l'ingénieur qui n'a pas de connaissances électriques suffisantes, se trouve dans un véritable état d'infériorité.

Dans l'ouvrage de M. Monnier, on ne pouvait faire entrer tout le cours professé à l'Ecole centrale; mais l'auteur, à côté de la théorie, a donné une très large place aux renseignements pratiques de construction, ce qui fait du volume annoncé un guide précieux pour le praticien, et justifie le titre d'Electricité industrielle, car toutes les applications deviennent faciles après une telle préparation.

Les quatre premiers chapitres sont relatifs au rappel des principes généraux. Les chapitres suivants, de V à XIV, sont consacrés aux machines dynamo-électriques à courant continu. Les autres ont trait aux machines à courant alternatif (alternateurs, transformateurs, etc.). Ces deux dernières parties renferment de nombreux renseignements pratiques de construction qui ne sont qu'ébauchés et disséminés dans les ouvrages précédemment publiés.

Voici du reste la liste des chapitres constituant l'ouvrage de M. Monnier:

Première partie. — I. Equivalence des différentes formes de l'Energie. — II. Actions magnétiques. — III. Actions électromagnétiques. — IV. Induction électromagnétique.

Deuxième partie. — *Machines dynamo-électriques à courant continu.* — V. Dynamos à courant continu. — VI. Inducteurs. — VII. Enroulement de l'induit. — VIII. Eléments de construction des induits. — IX. Théorie des dynamos à courant continu. — X. Caractéristiques. — XI. Régulation et couplage des dynamos à courant continu. — XII. Moteurs électriques à courant continu. — XIII. Mesure du rendement des dynamos à courant continu. — XIV. Etude d'un projet de dynamo à courant continu.

Troisième partie. — *Machines à courant alternatif.* — XV. Propriétés générales des courants alternatifs. — XVI. Alternateurs (partie descriptive). — XVII. Etude des alternateurs. — XVIII. Transformateurs à courant alternatif (partie descriptive). — XIX. Transformateurs à courant alternatif (étude). — XX. Moteurs synchrones. — XXI. Moteurs asynchrones. — XXII. Commutatrices. — *x*.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF.

Digitized by Google

LES ARTS CHIMIQUES ET LA PHARMACIE
A L'EXPOSITION UNIVERSELLE DE PARIS (1900)[1]

PAR M. A. HALLER
Membre de l'Institut
Professeur de Chimie organique à la Faculté des Sciences de Paris.

ANGLETERRE

On aurait une fausse idée de l'importance de l'industrie chimique anglaise si on la jugeait uniquement par les quelques maisons, bien qu'elles fussent de premier ordre, qui ont participé à l'Exposition de 1900.

Comparée à ce qu'elle était il y a vingt ou trente ans, la situation de cette industrie est, il est vrai, loin d'être prospère, mais les transactions auxquelles les produits chimiques donnent lieu avec les pays étrangers sont encore très conséquentes.

Voici le tableau, en livres sterlings, des produits chimiques importés et exportés pendant la dernière décade[2]:

Années.	Importations.	Exportations.
	livres sterling.	livres sterling.
1890	8.190.389	8.961.849
1891	7.314.377	8.882.059
1892	7.707.390	8.587.560
1893	6.335.619	8.680.313
1894	6.319.594	8.470.620
1895	6.558.803	8.288.831
1896	6.776.920	8.242.936
1897	5.998.549	8.698.688
1898	5.484.420	8.399.213
1899	5.768.374	8.854.813
1900	5.559.037	9.271.510

Comme ces chiffres le montrent, à part les exportations de l'année 1900, l'ensemble des transactions a progressivement diminué depuis l'année 1890.

Nous avons vu que l'inverse s'est produit avec l'Allemagne, dont les importations et les exportations de produits chimiques ont constamment augmenté depuis l'année 1890.

Bien que les rubriques sous lesquelles sont groupés les produits chimiques et les matières premières, dans les deux pays, ne soient pas absolument comparables, il n'en est pas moins intéressant de faire cette comparaison.

Désignation.	Importations.		Exportations.	
	1890.	1900.	1890.	1900.
	francs.	francs.	francs.	francs.
Allemagne	139.920.000	141.181.250	302.637.500	440.442.500
Angleterre	204.759.725	138.975.925	224.146.225	231.787.750

1. Pour la première partie de cet article, voyez *R. G. C.*, 1902, 5, 425.

M. OLIVIER, directeur de la *Revue générale des Sciences pures et appliquées*, nous adresse une réclamation à l'occasion de la publication que nous avons faite du très intéressant rapport de M. HALLER. Il semble croire que sans l'autorisation de l'auteur et de l'éditeur nous aurions entrepris cette publication. La preuve du contraire résultera de ce fait que nous publions *avant lui*, dans le présent numéro, la fin de ce rapport, dont les bonnes épreuves nous ont été remises à cet effet.

Nous n'hésitons pas à reconnaître, toutefois, que c'est sur le texte publié dans la *Revue générale des Sciences* que nous avons composé la première partie de ce rapport, l'Imprimerie Nationale nous ayant livré avec retard — quoique demandées à temps — les épreuves nécessaires. Nous avons également emprunté à ce Recueil la note de la page 425, dont l'éditeur nous avait demandé expressément l'insertion et dont un malentendu nous avait fait croire les termes émanés soit de l'auteur, soit de l'éditeur. C'est la raison pour laquelle nous avions cru n'y pouvoir apporter de modification et cela sans encourir le reproche de plagiat que semble formuler le directeur de la *Revue générale des Sciences*. N. D. L. D.

2. Toute cette statistique est extraite du *J. Soc. Ch. Ind.*, qui la tire lui-même du *Journal of the Board of Trade*.

Digitized by Google

Dans les chiffres concernant l'Allemagne, nous n'avons fait figurer que ceux qui ont trait aux produits chimiques fabriqués. D'autre part, comme nous le faisons remarquer plus haut, au point de vue des exportations anglaises, l'année 1900 était pour ainsi dire une année exceptionnelle, car si nous envisageons le chiffre de 1899, qui est déjà une année où l'industrie anglaise semble remonter la pente, nous constatons que ses exportations en produits chimiques sont évaluées à 221.345.325 francs, chiffre de 3 millions inférieur à celui de l'année 1890.

Ainsi, à l'heure actuelle, alors que les exportations des produits chimiques anglais sont restées stationnaires pendant ces derniers dix ans, l'Allemagne a vu augmenter les siennes progressivement de plus d'un tiers dans la même période, et, en 1900, ses exportations atteignaient presque le double de sa rivale la plus redoutée.

« Malgré leur esprit de négoce et leur sens pratique, malgré l'énergie déployée et les capitaux énormes mis en œuvre, malgré leur organisation commerciale et l'esprit de solidarité qui les anime, en un mot, malgré toutes leurs qualités d'initiative, les Anglais sont atteints dans une de leurs industries dont ils sont le plus fiers. Avec des richesses houillères qui ne sont comparables qu'à celles des Etats-Unis, des colonies florissantes où ils opèrent un triage minutieux des produits les meilleurs, une flotte puissante qui leur permet d'opérer les transactions à des conditions auxquelles aucun peuple du continent ne peut atteindre, il semblait que les industriels anglais eussent tous les éléments nécessaires pour garder la supériorité qu'ils possédaient au point de vue qui nous occupe.

« S'ils peuvent encore lutter avec avantage dans certaines branches de l'industrie chimique, en particulier dans la grande industrie, cela tient uniquement à des conditions économiques favorables et aux moyens mis en action. »

Ainsi qu'on le voit, depuis que ces lignes ont été écrites (1893), la situation ne s'est guère modifiée, elle a plutôt empiré. Les Etats-Unis étaient jadis les meilleurs clients des industriels de la Grande-Bretagne. Or, le marché se rétrécit de plus en plus pour les Anglais, soit que certaines branches de l'industrie, et en particulier celle concernant les gros produits, tend à se développer davantage en Amérique, soit que les produits allemands évincent peu à peu ceux de l'Angleterre.

Comme les industriels allemands, les Anglais ont cependant le sentiment de la force que procure le groupement bien compris des intérêts. Comme eux et sous le nom de *Society of Chemical Industry*, les fabricants de produits chimiques de la Grande-Bretagne se sont syndiqués, en 1881, en une vaste association ayant son siège principal à Londres, avec des sections à Glascow, Liverpool, Manchester, Nottingham, Newcastle, Yorkshire, voire même à New-York, aux Etats-Unis, et à Toronto, au Canada, sections ayant chacune son bureau composé d'un président, d'un vice-président et d'un secrétaire. Des réunions fréquentes ont lieu au siège de chacune des sections; on y discute les intérêts de l'industrie régionale, et, souvent, un ou plusieurs membres résument, sous forme de conférence, les progrès réalisés dans une des branches de la chimie appliquée qui intéresse particulièrement cette industrie régionale.

Ces conférences, qui donnent presque toujours lieu à des discussions où chacun communique le résultat de ses propres observations, sont ensuite publiées *in extenso* dans le journal de la société et établissent ainsi, entre les membres de l'association, un courant d'idées et de renseignements éminemment utiles à l'industrie.

Le *Journal of the Society of Chemical Industry* a encore pour objet de résumer et de grouper sous vingt-quatre rubriques, correspondant à autant de parties de la chimie appliquée, les découvertes récentes, les patentes, les améliorations ayant trait à chaque groupe. Les renseignements d'ordre commercial, les importations et les exportations, les cours des produits intéressant l'industrie chimique sur les différents marchés du monde, complètent ce recueil qui est certainement un modèle dans son genre, et qui n'a pas son pareil, même en Allemagne.

Sa rédaction est confiée à un secrétaire spécial, appointé par la Société, et assisté par un groupe de cinquante collaborateurs. Moyennant une cotisation annuelle de 32 francs, chacun des membres de la Société reçoit le journal qui paraît tous les quinze jours.

La première année de sa fondation la Société se composait de 1.140 membres; en 1895 elle en avait 2.895, et en 1902 le nombre s'élève à 3.786. Elle possède actuellement un capital de 305.000 francs.

Comme nous l'avons vu, tous ces efforts combinés n'empêchent cependant pas l'industrie chimique anglaise, considérée dans son ensemble, d'être distancée par l'industrie allemande, sa rivale.

Il ne suffit pas, en effet, de se croire le premier peuple du monde, d'avoir de l'énergie, de l'endurance et de la ténacité pour vaincre sur ce champ de bataille de l'industrie où, quoi qu'on en dise, les qualités dominantes sont encore le savoir, l'esprit d'initiative et d'observation, quand ils sont servis par un travail persévérant et méthodique.

Digitized by Google

Faire du commerce, de l'industrie, de l'agriculture une sorte de sport ne saurait réussir indéfiniment, d'autant plus qu'on se heurte, tôt ou tard, à des peuples plus jeunes, plus vigoureux, non moins endurants et tenaces, et ayant à un degré plus élevé encore cet esprit d'indépendance de cette audace qui ont si bien réussi jusqu'à présent aux Anglais.

Or, si l'industrie chimique anglaise est battue par l'industrie allemande, différentes autres branches de son activité nationale sont non moins gravement atteintes, précisément par l'industrie d'un peuple qui ne le cède en rien, comme esprit entreprenant, au peuple britannique, nous voulons parler des États-Unis.

Les progrès des Etats-Unis durant ces dernières années ont, en effet, été considérables. Sauf en 1899, les exportations de produits américains sont allés sans cesse en augmentant, tandis que les importations se maintenaient, comme le montre le tableau suivant :

Années terminées le 30 Juin.	Importations.	Exportations des produits américains
	livres sterling.	livres sterling.
1879	99.000.000	145.400.000
1895	132.400.000	165.200.000
1896	162.400.000	179.800.000
1897	159.300.000	215.000.000
1898	128 300.000	352.100.000
1899	145.200.000	250.800.000
1900	177.000.000	285.000.000

Pendant la même période, le commerce anglais suivait un mouvement inverse, les importations progressaient tandis que les exportations restaient presque stationnaires :

Années.	Importations.	Exportations des produits anglais.
	livres sterling.	livres sterling.
1892	423.800.000	227.000.000
1893	408.500.000	218.000.000
1894	408.300.000	215.800.000
1895	416.600.000	225.800.000
1896	441.800.000	240.100.000
1897	458.000.000	234.200.000
1898	470.300.000	233.400.000
1899	485.000.000	254.400.000
1900	523.600.000	291.452.000
1901	522.300.000	280.498.000

Ainsi que le faisait remarquer avec beaucoup de justesse M. Jacques Bardoux, dans une de ses *lettres anglaises :* « Qu'on le veuille ou non, devant de pareils chiffres, l'existence d'une rivalité dangereuse entre l'Amérique du Nord et le Royaume-Uni s'impose singulièrement à l'esprit du lecteur impartial [1].

« Plus dangereux que les produits allemands, parce qu'ils sont soutenus par des capitaux plus considérables et qu'ils masquent, sous l'identité des langues, la différence des races, les produits américains envahissent, d'une manière plus complète et plus définitive, les marchés coloniaux... »

Comme on le verra au chapitre de la grande industrie chimique, celle où l'esprit entreprenant et tenace des industriels anglais a laissé les traces les plus profondes, où les innovations, les perfectionnements introduits par leurs ingénieurs se sont succédé pendant un demi-siècle et ont fait loi sur le continent, la production générale et partant les exportations des produits qui relèvent de cette industrie vont sans cesse en diminuant.

Les autres compartiments de l'industrie chimique, là où il faut montrer encore davantage cette instruction solide et ce savoir profond auxquels nous avons fait allusion plus haut, ne sont pas mieux partagés. Il en sera ainsi tant que l'industrie anglaise n'aura pas conclu un pacte étroit avec la science pure, dans la personne de chimistes instruits et ayant l'esprit d'initiative.

1. *Journal des Débats* du 30 octobre 1901.

Digitized by Google

Les conseils et les exhortations dans cette voie ne lui ont cependant pas manqué, car depuis un quart de siècle, des hommes éminents appartenant à toutes les classes de la société dirigeante, ont appelé l'attention des industriels sur la nécessité qui s'impose à eux de s'adjoindre des collaborateurs élevés à l'école du savoir précis, profond et non superficiel.

Des hommes politiques comme lord ROSEBERRY[1], lord BALFOUR[2], des industriels comme MM. TYRER[3], LEVINSTEIN[4], STANLEY KIPPING[5], et la plupart des présidents qui se succèdent tous les ans à la tête de la Société de l'industrie chimique, reconnaissent que la supériorité de l'Allemagne sur la Grande-Bretagne, réside uniquement, en ce qui concerne l'industrie chimique, dans la mise en valeur des forces intellectuelles bien armées que le pays possède, grâce à une organisation judicieuse et à tous les degrés, de son haut enseignement. Dans son discours du mois de juin dernier, à Liverpool, M. Ivan LEVINSTEIN[6], en ouvrant les séances de la société en question, fait de nouveau un tableau peu flatteur de la situation de l'industrie et de celle des écoles techniques du Royaume-Uni : « L'espoir des libres échangistes, dit-il, que l'Angleterre deviendrait l'entrepôt et l'atelier du monde entier, n'a été réalisé que pendant un temps très court. A l'heure présente, l'Angleterre est dans une situation bien moins favorable. Le commerce des Etats-Unis a déjà dépassé le nôtre et actuellement s'impose la tâche de disputer à l'Allemagne, dans cette lutte sans cesse croissante, la seconde place. Pendant que le commerce de l'Allemagne a constamment progressé durant ces dix dernières années, celui du Royaume-Uni a suivi une marche inverse. Ces progrès de l'Allemagne sont dus à plusieurs facteurs parmi lesquels il faut citer : la quantité considérable de techniciens, à l'esprit cultivé, dont elle dispose, l'alliance intime de la science et de l'industrie, une législation qui s'inspire des besoins du commerce et de la production nationale, un fret moins élevé, la loi sur les patentes, etc...

En Angleterre, il faudrait, entre autres réformes : la nomination d'un ministre du commerce très compétent en fait de choses techniques, la nationalisation des cours d'eau, la multiplication et la réorganisation des écoles d'enseignement secondaire, la refonte de la loi sur les brevets... La question de l'instruction est surtout de la plus haute importance ; pour le commerce et l'industrie, l'instruction élémentaire, qui n'est sujette à aucune critique, n'est pas suffisante ; il faudrait organiser fortement des écoles d'instruction moyenne (enseignement secondaire) non spécialisées...

Jusqu'à présent l'argent dépensé pour l'instruction technique l'a été inutilement. Sur 54 soi-disant écoles techniques, il y en a 22 qui n'ont pas d'élèves dans la journée et ne sont fréquentées que le soir. La totalité des étudiants qui, en Grande-Bretagne et en Irlande, suivent régulièrement, et de jour, l'enseignement qui se donne dans les Universités et les écoles techniques ne dépassent pas 3.873, chiffre moins élevé que celui des élèves des écoles d'instruction supérieure de Berlin seul...

« La supériorité des techniciens et des chimistes allemands réside surtout dans leur haute culture... »

Dans ce concert d'exhortations à l'adresse des industriels et aussi du gouvernement, la voix de savants comme M. ARMSTRONG, M. MELDOLA, M. PERKIN, le fondateur de l'industrie des matières colorantes en Angleterre, M. W. RAMSAY, M. GREEN, M. DEWAR, n'est pas moins éloquente. Dans une lettre au *Times*[7] le premier dit explicitement : « Après une étude très sérieuse de notre système d'éducation et une pratique longue de vingt-cinq ans comme maître et examinateur, je ne cesse de me féliciter d'avoir fait mes études à une Université allemande et non dans une école anglaise ; j'y ai non seulement appris à travailler, mais j'ai conservé intacte ma vigueur d'esprit, et mon développement individuel n'a pas été entravé comme il l'aurait été avec notre mode d'instruction. Tout en le regrettant amèrement, je me promets d'élever mes quatre fils suivant la méthode allemande et non suivant la méthode anglaise. »

De son côté M. GREEN[8], l'auteur de la découverte des primulines, après avoir montré l'avance qu'avait, il y a vingt ans, l'industrie anglaise sur l'industrie du continent à laquelle elle livrait presque toutes les matières premières pour la fabrication des couleurs artificielles, marché qu'elle est également en train de perdre par suite de la création des fours à récupération et des distilleries de goudron sur le continent, ajoute : « Par suite de

1. Discours prononcé à l'inauguration de l'Ecole technique d'Epsom (1896).
2. Discours à Sheffield, novembre 1896.
3. *J. Soc. Ch. Ind.*, 1896, 495.
4. *J. Soc. Ch. Ind.*, 1886, 351.
5. *Ibid.* 1900 et *Ch. Ztg.*, 1039.
6. *Ch. Ztg.* 1902, 687.
7. Février 1896.
8 *R. gén. mat. col.*, 1902, 4, 7.

Digitized by Google

l'imprévoyance, de l'ignorance, du défaut d'esprit d'entreprise de ceux qui avaient en mains l'industrie des couleurs de ce pays, nous avons perdu toute chance de succès. Le capitaliste a laissé passer comme ne donnant pas des bénéfices suffisants, une industrie qui à présent se chiffre par 220 à 250 millions de francs par an, et dans laquelle son confrère allemand cueille un dividende de presque 20 %. Le fabricant anglais a considéré qu'une connaissance du marché du benzène était de plus d'importance que la connaissance de la théorie du benzène ; et après les premiers et les plus beaux jours de l'enfance de l'industrie, quand, guidés par des hommes éminents comme HOFMANN, PERKIN, NICHOLSON, le progrès commercial et la recherche scientifique marchaient la main dans la main, les chimistes et les inventeurs n'ont guère été encouragés ici. L'exercice de l'industrie passa malheureusement bientôt dans les mains d'hommes qui ne connaissaient ni appréciaient la science sur laquelle reposaient leurs affaires; occupés uniquement à en tirer de gros profits, ils décourageaient ceux qui se livraient aux recherches scientifiques, les considérant comme un gaspillage de temps et d'argent. Le chimiste, qui se dévouait à trouver la constitution chimique d'une matière colorante, était considéré par eux comme un théoricien sans esprit pratique, par conséquent sans aucune utilité pour une entreprise industrielle. Même lorsqu'il découvrait de nouvelles matières colorantes ayant une valeur commerciale, ils étaient si aveugles de leurs propres intérêts et si incapables de croire qu'un avantage pratique puisse découler d'un travail théorique, qu'ils refusaient de breveter ou de tirer profit de ses découvertes... »

Toute cette agitation n'a pas encore abouti à des résultats bien tangibles. Gouvernement et parlement ayant d'autres préoccupations, semblent avoir ajourné l'étude des questions d'enseignements secondaire et supérieur pour des jours meilleurs.

On doit cependant quelques créations à l'initiative privée. C'est ainsi que M. L. MOND, le grand industriel, a créé, en 1897, sous le nom d'*Institut Davy-Faraday*, qu'il a placé sous le haut patronage et la direction de la *Royal institution*, un laboratoire de recherches physico-chimiques uniquement consacré à des *travaux originaux*. Le donateur y a affecté une somme de 2.500.000 francs, tant pour l'achat de l'immeuble et des instruments, que pour l'entretien du laboratoire et le traitement des hommes de science qui en ont la direction. On y admet gratuitement les chercheurs de toute nationalité, pourvu qu'ils aient un bagage scientifique suffisant ou qu'ils aient déjà publié des travaux originaux. D'autres laboratoires, dus à la générosité privée, ont été créés à *University College* à Liverpool. MM. John BRUNNER, E. MUSPRATT et SEVER frères y ont contribué chacun pour la somme de 25.000 francs.

On a enfin ouvert la même année 1897, à Pert, les nouveaux laboratoires de chimie de l'*Institution Sharp* qui peuvent donner l'instruction pratique à 30 élèves.

ETATS-UNIS

Nous avons vu, dans le chapitre consacré à la Grande-Bretagne, la rapidité avec laquelle l'industrie et le commerce des Etats-Unis se sont développés durant le dernier quart de siècle. De l'aveu même des Anglais (discours de M. LEVINSTEIN) les Etats-Unis occuperaient le premier rang comme nation commerciale [1].

Si nous considérons en particulier les matières qui figurent dans les statistiques américaines sous la rubrique : Produits chimiques, drogues, couleurs et médicaments, nous constatons que les transactions internationales qui se font sur ces produits se chiffrent par les sommes suivantes :

Années.	Importations.	Exportations.
	francs.	francs.
1898	221.206.460	48.663.670
1899	242.286.505	59.749.170
1900	272.059.520	68.827.950
1901	283.862.440	71.272.630

Ce tableau montre qu'il y a progression notable dans les importations comme dans les exportations.

Si maintenant nous jetons les yeux sur les articles qui font l'objet de ces transactions,

1. D'après les exportations que nous avons mentionnées, il ne semble pas que celles des Etats-Unis dépassent, en 1901, celles du Royaume-Uni.

Digitized by Google

nous nous rendons compte que dans les importations, outre certaines matières premières qu'on ne trouve pas ou peu sur le sol américain, comme les sels de potasse, les nitrates de soude et de potasse, des minerais d'étain, des gommes résines, du caoutchouc, etc., figurent surtout des produits fabriqués.

Parmi ces derniers, on remarque que ceux qui appartiennent à la grande industrie chimique sont de moins en moins demandés.

Il en va différemment des produits plus fins, comme les composés organiques, alcaloïdes, parfums, matières colorantes artificielles, en un mot de tous ceux dont la préparation ne peut être confiée qu'à des usines possédant un personnel scientifique.

Quant aux exportations, elles portent sur des matières premières dont le sol des Etats-Unis abonde, naphte et dérivés, ou bien sur des produits dont l'extraction ou la préparation ne présente pas de grandes difficultés et n'exige pas beaucoup de science. Il en est ainsi de l'alcool méthylique, de l'acétate de chaux, produits de la distillation du bois, des essences de térébenthine, de l'amidon, du glucose; des huiles de coton et autres corps gras d'origine végétale, du sulfate de cuivre, de l'oxyde de zinc, etc.

Au point de vue de la production chimique proprement dite, les Américains sont donc toujours dans la période d'organisation, et c'est à l'industrie des gros produits qu'ils s'attaquent d'abord.

Nous relatons au cours de notre rapport les progrès considérables qu'ils ont faits au point de vue de la fabrication de la soude. D'autre part, grâce à leurs puissantes chutes d'eau qu'ils ont réussi à capter, ils ont entrepris la préparation d'un certain nombre de produits comme l'aluminium, les chlorates, le carbure de calcium, etc., qui permettent de couvrir leur consommation intérieure. Pour le moment, l'Europe n'a pas à redouter que ses marchés soient envahis par ces produits, leur prix de revient étant trop élevé par suite des frais de premier établissement des usines. Par contre, les droits considérables dont sont frappés beaucoup de produits à l'entrée des Etats-Unis, protègent l'industrie nationale et favorisent son extension, de telle sorte qu'une fois les usines amorties et les frais généraux diminués, il est fort à craindre que le danger d'une invasion américaine sur le terrain de la production chimique ne se fasse aussi sentir en Europe.

Quant à l'enseignement supérieur, on sait les efforts constants que font les Américains pour l'organiser à leur guise.

Ils n'ont, en effet, pas attendu que les pouvoirs publics des différents Etats voulussent bien voter les fonds nécessaires à la création d'Universités et d'Ecoles techniques. Sur tout le territoire, d'Ithaca à la Nouvelle-Orléans, et de New-York à San-Francisco, l'initiative privée a élevé de véritables monuments à la science.

Profondément attachés à leur sol, fiers de leur indépendance mais se rendant, dans une certaine mesure, compte de la supériorité intellectuelle de l'ancien monde, en possession de richesses incalculables, et pénétrés de l'ardent désir de faire des Etats-Unis le pays, au sens moral et intellectuel, *le plus grand de la terre*, les Américains font assaut de générosité pour la création d'œuvres utiles et philanthropiques.

C'est par millions de dollars qu'on énumère les dons faits par des particuliers aux Universités existantes. Ce sont des millions de dollars qu'on offre pour en créer d'autres. Témoin les Universités de Palo-Alto et de Berkley en Californie, de Chicago dans l'Illinois, etc., qui toutes doivent leur fondation à la générosité des milliardaires américains. Depuis l'année 1888, le richissime John Rockefeller n'a pas donné moins de 41 millions de francs pour la construction des différents instituts de l'Université de Chicago, plus 5 millions dont les intérêts seuls peuvent être employés. Cette Université, qui paraît à l'heure actuelle être une des mieux dotées, a, en outre, reçu de Mlle Culver 1 million pour la création d'un laboratoire de biologie; 750.000 francs de M. Kent, pour l'érection d'un institut chimique; 1.250.000 francs de M. Ryerson, pour la construction d'un laboratoire de physique.

Les Universités, ainsi créées, jouissent d'une autonomie plus grande que celles d'Allemagne, et certaines d'entre elles, de crainte d'être entravées dans leur liberté, hésitent même à accepter les dons de l'Etat.

La plupart se suffisent d'ailleurs à elles-mêmes, et, dans le nombre, il s'en trouve dont les revenus annuels se chiffrent à près de 5 millions de francs.

Beaucoup de ces Universités répondent, *au point de vue de leurs installations*, à la conception idéale qu'on peut se faire d'une organisation ayant pour but de donner l'instruction supérieure à la jeunesse.

Tout d'abord, la plupart d'entre elles sont situées loin des centres populeux et bruyants, ou tout au moins dans un faubourg éloigné de la cité dont elles font partie; quelques-unes même ont été construites en rase campagne.

Digitized by Google

La célèbre Université de Harvard, à Cambridge, est à quelques kilomètres de Boston; celle de Cornell se trouve sur une hauteur qui domine la coquette petite ville d'Ithaca sur les bords du lac Cayuga; celle de Michigan, l'une des plus populeuses des Etats-Unis, est à proximité du bourg d'Ann-Arbor, dont la population ne dépassait pas 10.000 âmes en 1893; celle de Chicago est près du fameux Jackson Park aux portes de la ville. En Californie, l'Université de Berkley est située dans un très beau parc, aux arbres séculaires, adossé aux flancs d'une montagne, et est séparée de la capitale par la magnifique baie de San-Francisco, tandis que celle de Palo-Alto est en rase campagne, à une heure de chemin de fer de San-Francisco. Il en est de même des Universités du Colorado, du Minnesota, des Universités catholiques de Washington, de Notre-Dame, près de South-Bend, dans l'Indiana, etc.

Les avantages attachés à ce système d'isolement des Universités sont nombreux, tant au point de vue de l'installation des différents instituts et laboratoires, auxquels on peut donner toute l'ampleur voulue, qu'à celui du recueillement nécessaire aux études. Situées dans leur *campus*, dont l'étendue atteint souvent plusieurs centaines d'hectares, ces Universités possèdent d'ailleurs, outre les divers laboratoires, musées et ateliers nécessaires à l'instruction, tous les jeux, toutes les distractions que réclame le genre d'éducation qui convient à la jeunesse américaine.

Quant à l'enseignement proprement dit, dans beaucoup de ces établissements, sa forme définitive n'est pas encore trouvée; les méthodes qu'il faut adapter à cet esprit particulier qu'est l'esprit américain, n'ont pas encore acquis cette sorte de fixité qu'on trouve dans les hautes écoles d'Europe.

Chaque Etat, chaque ville, chaque donateur a ses idées propres sur le rôle et le but de l'enseignement, et cherche à les faire prévaloir. Il en résulte que loin d'avoir un type unique, on a au contraire une très grande variété de systèmes d'instruction.

Homme d'action et d'initiative avant tout, ne voyant dans la science qu'un moyen d'arriver, plus ou moins rapidement, à la fortune, l'Américain ne la cultive point, cette science, pour elle-même, mais uniquement pour en assimiler la dose jugée indispensable au succès de la carrière qu'il a l'intention d'embrasser.

Nous ne saurions, d'ailleurs, mieux faire que de citer à ce sujet l'opinion du professeur S.-A. Schneider, de Chicago. Dans une lettre adressée à la *Chemiker Zeitung*, l'auteur s'exprime ainsi sur la situation de l'enseignement chimique aux Etats-Unis :

« Rien n'est plus inégal que les connaissances de l'étudiant américain quand il arrive à l'Université. Elles correspondent à celles que possèdent les élèves de seconde, voire même de troisième, des gymnases allemands; elles sont, en outre, extrêmement variées et comprennent des notions de physiologie, de médecine et d'astronomie. Sous le rapport de la multiplicité des connaissances, l'étudiant allemand, au bout de son second semestre d'Université, n'est qu'un enfant comparativement à son collègue américain. Mais il en est tout autrement, quand il s'agit d'avoir de la réflexion et des idées personnelles...

« Cela tient aux méthodes d'éducation. L'Américain ne se rend point compte, comme le fait tout Allemand cultivé, que le but de l'enseignement secondaire n'est point de conquérir beaucoup de connaissances, mais de former et d'ouvrir l'esprit.

« Tout aussi varié que les connaissances générales est l'âge des étudiants américains. Dans les laboratoires de chimie, il n'est pas rare de rencontrer, à côté de jeunes gens imberbes, des hommes grisonnants s'exerçant aux épreuves de l'analyse quantitative. Ce contingent de vieux étudiants se recrute souvent parmi les instituteurs des petites localités, qui croient acquérir une certaine auréole (nimbus), en faisant un court séjour dans une Université. Le but qu'ils poursuivent n'est pas d'aller au fond des choses, mais uniquement de conquérir un des nombreux titres dont l'Amérique est si prodigue.

« On ne trouve une réelle homogénéité parmi la jeunesse studieuse que dans son application; l'étudiant des Etats-Unis est extrêmement travailleur. Il envisage l'étude comme une affaire « business ». La première question qu'il pose au maître chargé de son instruction est la suivante : « Combien de temps me faut-il pour arriver au bout de mes études ? »

Dans ce pays, une certaine dose d'instruction est considérée par la jeunesse comme un capital, devant rapporter de gros intérêts et conduire le plus rapidement à la fortune, quel que soit le chemin par lequel on doit arriver à ce but. C'est là l'idée qu'on se fait du capital savoir. Il est facile de comprendre qu'avec une conception pareille, il n'est pas possible de former des chercheurs, des maîtres ou des techniciens de quelque envergure.

Ajoutons que la majorité des étudiants américains est sans fortune. La plupart des familles aisées ne poussent pas leurs enfants vers l'étude, ou, quand cela arrive, elles se bornent à leur faire donner une instruction générale dans un de ces nombreux « collèges » qui existent aux Etats-Unis. Seul, le pauvre diable, se consacre d'ordinaire à des études spéciales. C'est un très grand honneur aux Etats-Unis que de pouvoir se poser comme un « Self made man ».

Digitized by Google

M. Schneider se demande encore comment peuvent prospérer des études qui exigent beaucoup de temps et d'argent, comme celles de chimie, quand on est obligé, pour gagner sa vie, de se livrer aux travaux manuels pendant une partie de la journée, ou bien qu'on est forcé, ce qui se voit souvent, de passer ses vacances comme garçon ou maître d'hôtel.

Comme il faut s'y attendre, les professeurs sont au niveau des élèves. Il y aurait plusieurs causes à cela, parmi lesquelles l'absence de tout contrôle de l'Etat. La nomination des professeurs dépend uniquement du président de l'Université, lequel, dans la plupart des cas, se trouve être ou un pasteur, ou un prêtre, commensal ou confesseur du millionnaire qui a fondé ou doté l'Université et auquel les Américains attribuent des connaissances sur tout... »

Ce tableau, tout poussé au noir qu'il est par un homme qui, sans doute d'origine allemande, a rencontré quelques difficultés sur son chemin, renferme cependant certaines vérités.

Nous ne saurions néanmoins trouver à redire dans le fait que les instituteurs viennent, de temps à autre, comme c'est un usage courant aux Etats-Unis, renouveler contact avec les Universités. D'autre part, il nous semble que l'effort que font et l'abnégation que montrent les déshérités de la fortune sont tout à leur honneur, et, s'ils ne peuvent devenir des hommes de science complets, des initiateurs, il faut en attribuer la faute au milieu ambiant et au système d'éducation. Les Etats-Unis ne doivent-ils pas leurs principales découvertes et leur prospérité industrielle ou commerciale aux « Self made men » ?

D'ailleurs si l'esprit de beaucoup d'Universités est réellement celui dépeint par M. Schneider, il serait injuste de ne pas reconnaître que des établissements comme ceux de Harvard, de Cornell, de Hopkin, de Yale, de Chicago, etc., ont amplement apporté leur contribution dans la somme de découvertes qui ont caractérisé la fin du siècle dernier. Qu'on ne puisse pas faire mieux avec les ressources colossales dont disposent les Universités, c'est là un autre côté du problème, mais à chaque pays sa mesure et à chaque chose son temps. En fait d'enseignement supérieur, les Etats-Unis n'en sont qu'à leur début, car ce qui leur fait défaut, c'est avant tout une bonne organisation de l'enseignement secondaire. Pour celui-ci, ils sont encore dans la période des tâtonnements.

RUSSIE.

La vive impulsion, donnée durant ces dernières années à l'ensemble de l'industrie en Russie, s'est traduite en 1900 par une exposition digne en tous points du grand empire qui est aux confins de l'Europe. Certains compartiments, et en particulier ceux qui relèvent plus ou moins de la chimie, ont spécialement attiré l'attention des connaisseurs. Les classes des tissus, surtout des tissus teints et imprimés, se recommandaient par l'heureux choix des dessins, leur beau coloris et le fini de leur exécution.

L'exposition des produits chimiques, bien que n'ayant pas l'ampleur de celle de quelques autres nations du continent, témoignait cependant, par la variété, le choix et parfois la rareté des produits qui y figuraient, de l'existence de maisons de premier ordre et dont l'organisation scientifique, commerciale et industrielle n'avait rien à envier aux établissements les mieux réputés.

La grande industrie chimique, l'industrie des extraits tinctoriaux, celle des pétroles et des produits pyrogénés, la stéarinerie, la savonnerie, l'industrie des colles et gélatines étaient représentées par des maisons qui allient à la puissance, une conception judicieuse de la conduite de leur fabrication et de leur service commercial. Les produits pharmaceutiques, les couleurs minérales et organiques, les huiles essentielles ont également été remarqués, mais on se rendait compte que leur préparation, tout en étant soignée, ne se fait pas sur une échelle aussi étendue que celle des autres produits que nous avons mentionnés. Ce serait une erreur de croire que toutes ces industries sont encore dans l'enfance, et qu'à l'instar de ce qui se passe dans les pays récemment ouverts à l'activité industrielle, on y procède par tâtonnements ou qu'on se borne à écrémer les richesses du pays, à en tirer les portions les plus accessibles, et à laisser aux successeurs le soin de traiter les restes suivant des méthodes saines et rationnelles.

Eu égard à l'essor considérable qu'elle a prise de 1887 à 1896, et aux résultats obtenus, on a, au contraire, l'impression que cette industrie est une de celles qui ont le mieux su profiter des progrès accomplis et que, dès ses débuts, elle a fait appel à la science sans laquelle les succès ne peuvent être qu'éphémères.

Le développement graduel de l'ensemble de l'industrie de la Russie, pendant la période décennale 1887-1897, peut être traduit par les chiffres du tableau suivant.

Il ressort de ces chiffres que le nombre des établissements industriels a augmenté de 26,3 % pendant ces dix ans, tandis que la valeur des marchandises fabriquées s'est accrue de 112,8 %, et que le nombre des ouvriers n'a augmenté que de 59,2 %.

Digitized by Google

Années.	Nombre des établissements.	Valeur des produits fabriqués en millions de roubles.	Nombre d'ouvriers comptés par mille.
1887	30.888	1.334,5	1.318
1890	33.254	1.502,6	1.424
1893	30.333 [1]	1.734,9	1.582,9
1896	35.827	2.590,9	1.818,4
1897	39.029	2.839,1	2.098,2

1. La diminution constatée dans le nombre d'établissements de 1893 n'est qu'apparente. Elle tient à ce que dans ce nombre ne figurent plus les petits moulins à céréales qui sont très répandus en Russie.

Si maintenant nous jetons un coup d'œil d'ensemble sur l'industrie chimique proprement dite, et les différentes branches de l'industrie qui ont des rapports plus ou moins étroits avec l'industrie chimique, nous arrivons pour la même période décennale aux résultats suivants :

APERÇU GÉNÉRAL DU DÉVELOPPEMENT DE L'INDUSTRIE CHIMIQUE ET DES INDUSTRIES CONNEXES EN RUSSIE DE 1887 A 1897.

Groupes d'industrie.	1887.	1890.	1893.	1896.	1897.
	NOMBRE DES ÉTABLISSEMENTS.				
Industrie chimique proprement dite	588	748	683	736	769
Papeteries	242	274	343	481	532
Industrie céramique	2.380	2.380	2.031	2.736	3.413
Métallurgie et industrie minière	2.656	2.935	3.482	3.205	3.412
	VALEUR DES PRODUITS PAR 1.000 ROUBLES.				
Industrie chimique proprement dite	21.509	29.750	39.560	57 139	59.555
Papeteries	21.030	23.805	27.529	45.386	45.490
Industrie céramique	28.965	32.543	34.472	70.046	82.590
Métallurgie et industrie minière	156.012	202.894	249.168	399.170	393.749
	NOMBRE D'OUVRIERS.				
Industrie chimique proprement dite	21.134	27.791	28.382	36.402	35.320
Papeteries	19.491	27.389	33.803	35.328	46.190
Industrie céramique	67.346	72.361	75.474	90 551	143.291
Métallurgie et industrie minière	390.915	426 635	461.455	489.038	544.333

La valeur totale des produits chimiques proprement dits, fabriqués pendant l'année 1897, s'élève à 59.555.000 roubles, c'est-à-dire à 2,1 % de la production de toutes les industries réunies.

Le nombre des établissements, qui est de 769 pour la même année, représente d'autre part 2 % de l'ensemble des établissements qui fonctionnent en Russie.

Quant au chiffre de 35.320 ouvriers employés dans l'industrie chimique, il comprend environ 1,7 % de la quantité totale occupée par toutes les industries réunies [1].

L'industrie de l'immense empire, considérée dans toute son étendue, n'a sans doute pu prendre ce développement rapide, pour ainsi dire subit, que parce que les conditions économiques du pays s'y prêtent et qu'il dispose de richesses minières et forestières considérables. Mais, en ce qui concerne l'industrie chimique, le facteur principal de sa prospérité est sans contredit l'intervention constante des chimistes et des techniciens nourris de science et élevés à l'école du savoir. Les exemples montrés par quelques-unes des maisons qui ont participé à l'Exposition de 1900, le prouvent d'ailleurs surabondamment. Les travaux de recherches que l'une d'elles, en particulier, a suscités en stéarinerie, les

1. *Ch. Ind.*, 1901, 24, 241.

Digitized by Google

problèmes que ses chimistes ont soulevés et en partie résolus, les nombreuses et persévérantes études auxquelles d'autres techniciens se sont livrés sur les multiples dérivés du naphte, dénotent chez l'industriel russe autant de clairvoyance que de perspicacité.

Le gouvernement impérial, les Etats provinciaux, les villes et aussi l'initiative privée rivalisent d'ailleurs de zèle pour créer des écoles techniques et doter celles qui existent, ainsi que les Universités, d'instituts et de laboratoires de chimie.

Il y a dix ans environ, on inaugurait à Charkoff, qui possédait déjà une Université florissante, une école technique qui n'a pas sa pareille en France. Outre l'enseignement de la mécanique, on y pratique celui de la chimie en vue de la formation de chimistes industriels. Sont annexées à cette école de véritables petites usines, où l'étudiant peut assister à la fabrication de l'alcool, des boissons fermentées, du sucre, de la céramique, des ciments, etc., aux opérations de teinture et d'impression. Une usine à gaz modèle permet de suivre toutes les phases de la fabrication du gaz de l'éclairage et de l'utilisation des sous-produits[1]. Quelques années après, l'Université de Saint-Pétersbourg était dotée de laboratoires grandioses où rien n'a été négligé pour donner l'instruction théorique et pratique à 230 élèves à la fois. Laboratoires de chimie minérale, laboratoires de chimie organique, d'analyses qualitative et quantitative, de technologie, laboratoires de recherches, laboratoires spéciaux pour les professeurs et pour les déterminations physico-chimiques, atelier de mécanique, bibliothèque, logements du directeur, des assistants et des hommes de service, tout a été prévu dans ce vaste établissement, qui a deux étages et qui ne compte pas moins de 95 mètres de longueur sur 20 de largeur en moyenne. L'Etat n'a pas dépensé moins de 900.000 francs pour cet institut. En 1897, on a de même voté 624.000 francs pour la construction d'un institut technique à Wilna, avec une subvention annuelle de 62.400 francs.

La même année, on a consacré 400,000 roubles (1.040.000 francs) pour la création d'un nouvel institut chimique à Riga.

L'année suivante, ce sont des industriels des districts de Sosnowitz et Lodz qui ont pris la résolution d'abandonner pendant quelque temps 5 % de leurs bénéfices bruts, pour contribuer à l'érection d'un polytechnicum à Varsovie. Cette nouvelle forme de participation au haut enseignement est des plus intéressantes et témoigne, de la part de ceux qui l'on conçue, d'une solidarité digne d'être signalée et d'être louée.

Ainsi l'on voit que, par tout l'empire, on est également préoccupé de faciliter l'étude de la chimie dans la voie où elle peut être profitable à la haute culture et à l'industrie. L'enseignement qui se donne dans les Universités et dans les écoles techniques est d'ailleurs suivi avec ardeur par une jeunesse nombreuse et éprise de savoir. Instituts et laboratoires sont de véritables foyers de labeurs où maîtres et élèves collaborent dans un but commun. Les découvertes et les travaux pleins d'originalité qui en émanent, prouvent que la recherche scientifique et désintéressée y est particulièrement en honneur.

Il nous semble en effet que, chez le Slave, ce qui domine, ce n'est plus cette hâte d'apprendre pour se constituer un capital dont on tirera rapidement un gros intérêt, cet utilitarisme étroit si caractéristique à l'Anglo-Saxon, mais le désir de conquérir le savoir réel, le savoir juger, le savoir résoudre. Celui-ci seul est réellement profitable et susceptible de préparer efficacement les peuples pour ces luttes pacifiques sur le terrain industriel et dans le domaine agricole.

FRANCE.

Dans ce qui précède, comme dans le texte même de notre rapport, nous nous sommes efforcé de rendre à chaque peuple la part qui lui revient dans l'édification de cette œuvre scientifique et industrielle qui est la marque caractéristique du XIXe siècle. Nous avons fait voir que dans ce labeur incessant qui a fait de la chimie une science maîtresse, le nom de notre pays figure en tête de toutes les découvertes importantes, de toutes les innovations qui ont marqué les différentes étapes de la rapide évolution de cette branche du savoir humain. Savants et industriels ont en effet montré l'initiative la plus heureuse et ont su, les uns, donner le jour à de nouveaux compartiments de l'activité nationale et les autres lui ouvrir des horizons et des voies inconnus jusqu'alors.

La première moitié de cette période remarquable a été particulièrement féconde en créations de tout genre, grâce à l'alliance étroite et à la collaboration constante des hommes de science et des industriels, et, si vers la fin de la seconde moitié du siècle notre pays n'a pas su conserver le rang qu'il avait atteint dans la production industrielle, comme d'ailleurs dans la production intellectuelle, cela tient à un ensemble de causes sur lesquelles nous avons l'intention d'insister plus loin.

1. L'Etat a consacré quatre millions de francs à la construction de cette école.

Digitized by Google

IMPORTATIONS ET EXPORTATIONS DES DIFFÉRENTS GROUPES DE MATIÈRES PREMIÈRES ET DE PRODUITS CHIMIQUES FABRIQUÉS PENDANT LA DERNIÈRE PÉRIODE DÉCENNALE.

COMMERCE SPÉCIAL.

Désignations.		1892.	1893.	1894.	1895.	1896.	1897.	1898.	1899.	1900.	1901.
IMPORTATIONS.											
Produits chimiques....	kilogr.	455.478.000	393.431.000	426.218.000	480.461.000	573.294.300	595.307.200	600.660.500	643.790.500	631.047.700	567.834.600
	francs.	95.939.478	82.497.826	83.835.688	93.971.961	113.482.467	109.867.566	109.670.678	121.404.615	134.659.077	115.643.000
Teintures préparées...	kilogr.	8.677.000	6.763 000	6.897.000	8.513.000	9.682.500	5.945.800	8.595.800	7 912.700	8.115.900	5.849.300
	francs.	30.119.973	27.116.048	22.290.220	26.147.413	26.566.993	19.064.838	18.170.508	17.709.985	17.674.787	14.166.000
Couleurs.....	kilogr.	5.875.000	5.522.000	6.503.000	5.986.000	6.795.200	7.714.400	7.392.000	8.887.900	9.272.400	10.392.200
	francs.	5.000.255	4 631.439	4.680.016	4.527.418	4.645.721	4.686.155	4.581.845	4.156.174	4.858.210	4.827.000
Compositions diverses.	kilogr.	6.555.000	3.685.000	4.959.000	4.086.000	5.305.100	4.794.000	5.103.100	5.949 200	6.190.700	5.588.100
	francs.	5.336.636	4.200.434	4.766.616	5.149.123	5.516.377	5.495 206	6.251.164	6.989.293	8.000.116	7.500.000
Huiles et sucs végétaux.	kilogr.	71.775.700	77.736 800	78.062.300	75.003.600	86.840.600	115.843.100	125.762.600	141.857.900	109.346.300	101.627.100
	francs.	80.362.816	80.835.697	77.854.972	74.484.224	86.687.950	102.063.648	104.295.932	130.599.567	120.691.082	116.004.000
EXPORTATIONS.											
Produits chimiques....	kilogr.	304.021.000	300.023.203	321.785.000	334.279.000	393.760.600	492.621.300	499.922.409	537.769.500	568.903.700	548.273.800
	francs.	58.145.828	53.411.303	56.688.334	61.874.121	62.475.226	75.418.255	75.331.176	83.748.521	88.343.306	92.155.000
Teintures préparées...	kilogr.	17.347.000	15.091.000	14.825.000	19.479.000	18.810.700	19.474.500	19.957.100	20.114.100	16.819.700	16.233.500
	francs	31.044.675	29.567.336	25.130.864	30.324.448	23.638.400	22.765.098	21.933.089	21.732.126	16.515.048	16.471.000
Couleurs.....	kilogr.	24.135.000	25.585.000	24.953.000	29.683.000	31.916 900	30.201.000	33.450.400	37.496.800	39.713.500	37.486.200
	francs.	8.726.914	9.129.895	9.227.511	10.419.068	9.932.969	10.048.822	10.633.241	11.590.047	11.145.266	10.934.000
Compositions diverses.	kilogr.	52.234.200	45.004.900	47.242.900	49.451.400	50.048.800	51.986.300	48.179.100	56.196.500	55.364.500	59.584.300
	francs.	49.401.955	45.875.546	47.009.370	50.203.329	49.736.494	52.395.697	49.064.006	58.436.575	58.483.586	60.512.000
Huiles et sucs végétaux.	kilogr.	90.178.000	89.171 000	82.405.000	84.371.090	86.356.800	85.403.300	73.226.400	90.654.600	89.213.900	87.313.400
	francs.	70.089.195	67.809.783	61.576.855	63.680.512	61.685.473	65.596.440	61.351.182	78.259.119	80.117.069	75.711.000

Digitized by Google

L'exposition de nos produits chimiques et pharmaceutiques a montré que, prise dans son ensemble, notre industrie chimique a fait des progrès marquants depuis 1889 et qu'elle tient une place des plus honorables parmi celles des nations qui se partagent le marché international. Si dans certaines branches, comme celle des matières colorantes et de la plupart des produits organiques de synthèse, l'Allemagne a montré une supériorité universellement reconnue, beaucoup de matières, appartenant à la classe des produits pharmaceutiques ou faisant partie de ce qu'on appelle la petite industrie chimique, étaient plus pures, plus belles, avaient un aspect plus engageant que les matières similaires exposées par les nations étrangères. Le désir inné qu'a tout fabricant français de faire beau et pur, se manifeste, en effet, principalement à l'égard de ces derniers produits, dont la bonne préparation relève de la conscience et de l'amour-propre.

Quant aux autres branches de l'industrie, comme la grande industrie chimique, la fabrication des parfums, la savonnerie, la stéarinerie, la préparation des couleurs minérales, des vernis et des laques, l'industrie des colles et des gélatines, les produits élaborés par nos nationaux ne le cèdent en rien comme beauté, comme qualité et comme pureté, aux produits correspondants de leurs concurrents étrangers.

Nous n'hésitons pas à le répéter, malgré les diverses causes, dont quelques-unes capitales, qui ont empêché les différents compartiments de cette industrie de prendre un essor comparable à celui qu'ils ont pris ailleurs, et notamment en Allemagne, nous constatons chez la plupart de nos industriels un désir marqué, évident, de faire œuvre d'initiative, de perfectionner leur méthode de travail en s'appuyant sur la science, d'affronter enfin la lutte, tout en gardant les traditions de loyauté, de probité et d'honneur qui forment la caractéristique de l'industrie et du commerce français.

Si maintenant nous jetons un coup d'œil sur nos transactions nous remarquons : 1° que sous la rubrique, produits chimiques, comprenant tous les produits de la grande industrie, nos importations ainsi que nos exportations suivent une progression ascendante sans que toutefois les dernières puissent dépasser les premières ; 2° que nos échanges concernant les teintures préparées (extraits tinctoriaux et les couleurs dérivées du goudron de houille), vont sans cesse en diminuant depuis 1867, qu'il s'agisse des exportations ou des importations ; 3° que notre production en couleurs minérales est supérieure à notre consommation, puisque nos exportations, toujours en progression, dépassent nos importations ; 4° que l'industrie des produits groupés sous la rubrique « compositions diverses » (savons, parfums, médicaments composés, amidon, produits stéariques, colle, gélatine) et dont les exportations sont dix fois supérieures aux importations, est dans une situation des plus satisfaisantes puisqu'elle ne cesse pas de se développer ; 5° que si nos importations des produits dénommés « huiles et sucs végétaux » sont manifestement supérieures aux exportations, qui du reste vont aussi en augmentant, cela tient à ce que ce groupe d'articles comprend des corps gras exotiques nécessaires à la savonnerie, ainsi qu'un ensemble d'autres matières premières comme les huiles essentielles, les gommes, les résines, le camphre et surtout le caoutchouc dont les entrées, en 1900, se sont élevées à 3.614.700 kilogrammes d'une valeur de 52.390.892 francs.

MOYENNE DÉCENNALE DES IMPORTATIONS ET DES EXPORTATIONS DES DIFFÉRENTS GROUPES DE MATIÈRES ET DE PRODUITS CHIMIQUES FABRIQUÉS.

COMMERCE SPÉCIAL

Désignations.	Importations.			Exportations.		
	de 1867 à 1876	de 1877 à 1886	de 1887 à 1896	de 1867 à 1876	de 1877 à 1886	de 1887 à 1896
	mille francs.	mille francs.	mille francs.	mille francs.	mille francs.	mille francs.
Produits chimiques.....	35.686	61.623	89.198	43.288	56.610	54.540
Teintures préparées.....	36.698	37.566	26 132	27.157	30.498	28.384
Couleurs	4.517	3.908	4.631	9.109	8.247	9.487
Compositions diverses.....	7.708	12.868	7.336	51.540	41.179	46.650
Huiles et sucs végétaux	64.286	86.361	80.491	26.720	39.153	63.675

Or, si dans la mesure où ils sont comparables, nous mettons nos échanges en regard de ceux de l'Allemagne, l'unique rivale dont la concurrence se fasse réellement sentir sur

Digitized by Google

notre industrie chimique, nous constatons que, sauf les matières comprises sous les noms de vernis, laques, colles et huiles de résines, les exportations de tous les autres produits fabriqués par les Allemands, dépassent notablement les importations.

Il est en outre important de faire remarquer que ce sont précisément les produits dont la fabrication nécessite l'intervention constante de l'homme de science, qui sont l'objet d'une exportation sans cesse grandissante. Pour prendre des exemples, comparons les échanges pendant l'année 1901 des produits figurant sous les deux rubriques suivantes :

Désignations.		Importations.	Exportations.
		francs.	francs.
Produits chimiques [1]..	France.....	134.659.000	88.343.306
	Allemagne.....	44.436.250	142.425.000
Teintures préparées...	France..	17.674.787	16.512.048
	Allemagne.....	23.152.500	188.971.250

1. Les produits français groupés sous cette rubrique correspondent à peu près aux acides, bases, sels ordinaires, qui figurent dans les statistiques de douane allemandes. — De même, nos teintures préparées ont comme équivalent les matériaux de peinture, couleurs en général.

Causes d'infériorité de quelques-unes de nos industries chimiques. — Nous nous sommes longuement étendu sur les causes diverses auxquelles l'industrie chimique allemande doit sa suprématie actuelle. En les détaillant et les analysant, nous avons implicitement mis en évidence les points faibles de notre propre industrie, ainsi que les causes qui ont influé et influent encore sur son développement.

Parmi ces causes, il y en a de générales qui atteignent notre production nationale tout entière, industrielle et agricole. Nos charges excessives constamment en progression, le manque d'idées directrices de nos assemblées délibérantes où ces importantes questions de production sont, de plus en plus reléguées au second plan, cette dangereuse manie qu'ont certains partis de vouloir transformer notre pays en une sorte de laboratoire expérimental destiné à faire l'essai de réformes, parfois louables en soi, mais dont la plupart sont à l'heure actuelle incompatibles avec la concurrence que nos producteurs sont obligés de soutenir avec l'étranger, les difficultés sans cesse croissantes que rencontrent nos chefs d'industrie avec leur personnel ouvrier, que des esprits imprévoyants rendent indisciplinés en les gavant d'idées chimériques à force d'être généreuses, la cherté de la main-d'œuvre et le renchérissement des matières premières qui en résulte, l'insuffisance et le défaut d'organisation de nos moyens de transport, cette espèce d'empirisme qui règne encore en maître dans beaucoup de nos usines où des progrès réels ne peuvent être réalisés que par l'intervention constante de la science sous sa forme créatrice, l'indifférence que professent nombre de nos industriels à l'égard de cette science et des établissements d'instruction supérieure qui sont destinés à la cultiver et à la propager, les lacunes que présente notre haut enseignement, etc... sont des motifs suffisants à ce malaise dont souffre toute notre industrie.

Ajoutons à cela que la diffusion des connaissances aidant, la facilité avec laquelle tous les peuples, même les moins avancés, peuvent en bénéficier, suscitent chez eux le désir de s'affranchir de la tutelle étrangère et d'organiser, dans le pays même, usines et fabriques, dans le but d'avoir une industrie nationale.

Dans le cours de notre exposé nous verrons, en effet, les efforts persévérants que font bien des pays, autrefois tributaires de l'industrie européenne, pour tirer partie des richesses de leur sol en les transformant en produits manufacturés. Au début, ils n'entreprennent, bien entendu, que des fabrications simples, que celles pour lesquelles on a des formules toutes faites et des appareils tout prêts, et qui n'exigent par conséquent qu'un minimum de science et de technique.

C'est le cas de la savonnerie, de la fabrication des colles et des gélatines, de la distillation sèche du bois, de la houille et des huiles minérales et même de la grande industrie chimique.

Cette concurrence légitime, ajoutée à celle que se font les nations depuis longtemps sur la brèche, a pour effet d'amener cette surproduction qui pèse de tout son poids sur toutes les branches de notre activité nationale.

Notre intention n'est pas d'envisager une à une toutes les causes qui interviennent dans cette lutte sur le terrain de l'industrie, la plupart ayant fait l'objet de discussions publiques, soit à la tribune de nos assemblées, soit dans nos chambres de commerce, soit enfin dans les journaux. Nous ne nous occuperons d'une part, que de l'organisation de nos

Digitized by Google

usines et de l'esprit qui y règne, et, d'autre part, de nos Universités et de nos autres écoles d'instruction supérieure.

Nos industriels. — Plus que toute autre industrie, celle qui nous occupe demande, de la part de ceux qui s'y consacrent, des connaissances scientifiques et techniques spéciales, qu'on ne peut acquérir qu'en ayant fait un long stage dans des établissements de haut enseignement, particulièrement dans des laboratoires de chimie, et ensuite dans les usines mêmes. Or, dans le cours de notre carrière, nous avons souvent constaté chez nos chefs d'industrie, une ignorance complète du rôle important, capital que joue la science dans leurs fabrications. Ils possèdent au même degré que les industriels étrangers, l'initiative, l'intelligence commerciale, l'activité et cette somme de talents indispensables à tout homme d'affaires soucieux de la prospérité de sa maison. Il semble que cela doive suffire pour gérer efficacement leur industrie. Ils ne se doutent pas que leur conception étroite les empêche de se rendre compte d'une façon efficace des améliorations, des innovations qui s'imposent sans cesse dans une fabrication qui est dominée et inspirée par une science, dont le propre est d'évoluer d'une façon continue.

Beaucoup d'entre eux ont reçu de leurs ascendants l'établissement qu'ils possèdent avec ses traditions, ses formules et le personnel destiné à les appliquer. La plupart du temps ce personnel, sans instruction supérieure, élevé dès son jeune âge dans la maison où il a franchi successivement tous les échelons de la hiérarchie, connaît à fond l'usine, fait corps avec elle, mais est incapable d'apporter dans la fabrication d'autre amélioration que celle que lui suggère la routine journalière. Bien plus, il témoigne une méfiance instinctive, voire même une hostilité sourde, à l'égard du technicien instruit, du chimiste, que l'industriel, talonné par la concurrence, consent parfois à s'attacher. Nombreux sont les jeunes chimistes qui nous ont fait part des difficultés qu'ils ont rencontrées du fait des contre-maîtres, ou autres chefs de service dans les usines!

« L'industrie de l'avenir ne sera jamais plus stationnaire : elle réalisera incessamment des progrès, toujours plus nombreux, toujours plus rapides. En un mot, l'industrie de l'avenir, c'est l'*industrie scientifique* dans toute l'acception du mot, et malheur aux nations insouciantes qui resteront au-dessous de la situation nouvelle : elles seront dévorées par leurs rivales[1]. »

Ce que nous venons de dire sur le personnel producteur s'applique encore bien plus, aux commerçants, aux voyageurs auxquels est confiée la tâche de faire valoir la marchandise élaborée dans la fabrique. A ceux-ci on ne demande aucune connaissance technique spéciale comme en Allemagne. Ils ignorent tout à la fois la composition du produit qu'ils ont à placer, et son application. On n'exige d'eux que du savoir-faire. Les conseils qu'ils sont susceptibles de donner aux clients, ne sont que de faibles échos de ceux que leur ont suggéré les hommes spéciaux attachés à l'usine. Ils se bornent à des formules dont le sens leur échappe le plus souvent.

Sans doute, il eût été difficile de trouver jadis des jeunes gens élevés dans nos hautes Ecoles qui voulussent remplir les fonctions de placeurs, de voyageurs. Mais aujourd'hui, il n'en est plus de même. Parmi les nombreux chimistes qui sortent tous les ans de nos laboratoires avec un bagage scientifique plus ou moins complet, il y en a certainement qui se complairaient à ce genre de propagande, où ils pourraient utiliser avec beaucoup de profit leurs connaissances théoriques, à la condition toutefois de les compléter au préalable par un stage d'un an ou deux dans les usines.

Une autre lacune qui nous a souvent frappé, c'est l'absence d'une véritable association des différentes industries chimiques, avec son organe qui lui serait propre, dans le genre de celles qui fonctionnent avec tant de succès en Allemagne et en Angleterre.

Outre les avantages d'ordre intellectuel et d'ordre pratique que nos chefs d'industrie, ainsi que leur personnel technique, tireraient de réunions périodiques où seraient traitées les questions qui se rapportent aux divers compartiments de la production, le groupement, en un faisceau compact, de toute l'industrie chimique lui permettrait d'aborder des sujets d'un ordre plus élevé, et d'intervenir avec plus de compétence auprès des pouvoirs publics, quand ses intérêts sont en jeu.

Ce dernier rôle incombe sans doute aux Chambres syndicales, mais celles-ci ne sauraient avoir l'autorité que prendrait une association embrassant l'ensemble de l'industrie chimique française.

Bien entendu, un groupement de ce genre n'exclut pas la formation ou l'existence de Sociétés particulières comprenant certaines spécialités, comme l'association des chimistes de sucrerie ou de distillerie par exemple.

L'industrie chimique, pas plus que les autres industries, n'échappe enfin « à ce

1. Edmond THERY, *L'Economiste européen*, 1896, 10, 682.

Digitized by Google

mouvement très réel et d'une intensité croissante qui pousse vers la concentration des capitaux, vers l'extension des installations industrielles et même commerciales. Il faut aujourd'hui, sous le coup d'une concurrence de plus en plus active, accepter des bénéfices moindres que par le passé et retrouver, dans l'importance des transactions, dans leur multiplicité, la compensation à la diminution de profit sur chaque opération en particulier. Cette concentration des capitaux répond à des nécessités diverses, au besoin de diminuer les frais généraux, qui sont moindres dans une entreprise unique que dans plusieurs petites entreprises rivales; elle se rencontre dans le commerce de gros comme dans le commerce de détail, comme dans l'industrie, comme dans la banque et dans le commerce des valeurs mobilières [1]. »

Nous n'avons rien à ajouter à ces réflexions judicieuses, on trouvera trop d'exemples à leur appui dans le cours de notre exposé, pour qu'il soit besoin d'y insister.

L'enseignement de la chimie en France. — Nous ne saurions assez le répéter, « le développement progressif de l'industrie suit parallèlement celui de la science elle-même, et les nations où la production intellectuelle est la plus intense, la mieux utilisée, sont celles qui finissent par avoir la suprématie au point de vue industriel [2] ».

Or, si de nos jours, il est une science qui s'impose à notre attention, non seulement par les problèmes multiples qu'elle a soulevés et en partie résolus, mais encore par l'action directrice, dominante, qu'elle exerce sur les divers domaines de l'activité nationale, c'est la science chimique.

Jusque vers la seconde moitié du XIXe siècle, notre pays, tant par les découvertes d'ordre spéculatif dont il a été le siège que par les applications que ces découvertes ont suscitées, tint, parmi les nations civilisées, incontestablement le premier rang sous le rapport de la production scientifique, comme sous celui de la production industrielle.

Presque toutes les industries où la chimie intervient ont été créées, sinon fécondées par les recherches et les travaux de nos savants. Comme la science elle-même, la plupart de ces industries doivent leur origine à ce mouvement intellectuel, suscité d'abord par les travaux de LAVOISIER, et qui, après la mort de l'illustre chimiste, prit son essor sous la Convention, où les BERTHOLLET, les GUYTON DE MORVEAU, les FOURCROY, secondés par MONGE et LAPLACE, ont su mettre en commun leur savoir et s'ingénier à trouver, dans les uniques ressources du pays, les moyens de parer au danger qui le menaçait.

« Que d'industries créées alors sous l'empire de la nécessité. On peut dire que c'est à cette circonstance que beaucoup d'entre elles durent leur introduction en France. Le danger passé, les mêmes hommes retournèrent à leurs travaux de laboratoire et dotèrent, dans la suite, leur pays de découvertes nouvelles dont un certain nombre furent profitables à l'industrie.

N'est-ce pas encore à BERTHOLLET que nous devons la fabrication des chlorures décolorants et leur application au blanchiment des tissus? N'est-ce pas à CHAPTAL, alors directeur des Gobelins, que l'industrie est redevable de l'introduction en France du rouge turc, de la teinture en garance ? N'est-ce pas à LEBLANC que notre pays doit le procédé séculaire de préparation de la soude, procédé qui est en train de disparaître devant son puissant rival, celui à l'ammoniaque, que deux Français encore, SCHLŒSING et ROLLAND, ont été sur le point de faire entrer dans la pratique industrielle et qui n'a eu la sanction de l'expérience qu'à la suite des efforts persévérants de MM. SOLVAY?

La liste de nos hommes de science et de nos praticiens qui ont fécondé l'industrie par leur savoir et leurs recherches est longue. Nous citerons encore l'infortuné LEBON, le créateur de l'industrie du gaz de l'éclairage, CHEVREUL dont les belles découvertes sur les corps gras ont donné naissance à l'industrie stéarique; GAY-LUSSAC qui, à côté de ses magnifiques travaux de chimie pure, a trouvé moyen de perfectionner la fabrication de l'acide sulfurique. Puis c'est DUMAS, PELOUZE, BALARD, PERSOZ, H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, FRÉMY, SCHUTZENBERGER, etc., qui tour à tour appliquèrent à l'industrie les fruits de leurs patientes recherches de laboratoire.

De quelque côté que nous tournions nos regards, dans ce domaine si vaste de la chimie et de ses applications, nous trouverons toujours un nom français attaché, sinon à l'origine, du moins au développement des multiples branches de l'industrie chimique.

Ce sont encore les ROBIQUET, les PELLETIER, les CAVENTOU qui, dans l'art pharmaceutique, s'ingénient à extraire des plantes les alcaloïdes ou glucosides, principes auxquels elles doivent leur activité, leur vertu.

L'industrie des matières colorantes elle-même, industrie brillante et féconde entre toutes, redoutable même, par sa fécondité, pour certaines spécialités agricoles, est d'origine

1. RAFFALOWICH, *Nouvelle Revue*, septembre 1902.
2. Introduction à notre rapport sur l'exposition de Chicago, p. 3.

Digitized by Google

française et anglaise. Les noms de savants comme VERGUIN, Ch. GIRARD, de LAIRE, SCHUTZENBERGER, Charles LAUTH, ROUSSIN, ROSENSTIEHL, etc., ceux d'industriels comme RENARD frères, POIRRIER, sont marqués d'une empreinte indélébile dans l'histoire de cette industrie.

Jusqu'au début de la seconde moitié du siècle, notre industrie chimique était sans conteste la plus riche dans sa variété, comme aussi la plus prospère, fécondée et renouvelée qu'elle était sans cesse par nos savants, nos hommes de science et nos ingénieurs.

Mais dans toutes ces recherches, dans tous ces travaux on ne constate que des efforts individuels et non d'ensemble. La recherche pour elle-même, comme celle en vue d'une application, n'est pas systématisée. Un esprit inventif et pénétrant fait une découverte, cherche à la faire entrer dans le domaine de la pratique, trouve un industriel qui a foi en lui, et elle fait l'objet d'une exploitation. Ou bien un industriel novateur, plein d'initiative, soumet ses projets à un savant qui l'écoute et qui se met en devoir de résoudre le problème posé.

Cette alliance intermittente de la science et de l'industrie dure, nous le répétons, jusque vers 1860.

A partir de cette époque, il se forme une scission qui est allée en s'accentuant d'année en année. A quelques exceptions près, les savants se confinent, « se drapent dans leur manteau de science pure » et dédaignent l'application.

Un autre sujet les occupe d'ailleurs. Le labeur continu et international de cinquante années de recherches avait accumulé une somme de matériaux qui demandaient pour être coordonnés, l'aide d'une conception, d'une théorie nouvelle de la science chimique. Cette conception découlait naturellement des beaux travaux de GERHARDT et de LAURENT et porte le nom de théorie atomique, conception hardie, qui engendra une lutte passionnée entre les partisans de la nouvelle Ecole et les défenseurs des anciennes doctrines qui étaient celles de la science officielle. Cette lutte, qui a duré plus de trente ans, a été féconde pour la science pure et s'est terminée par la victoire éclatante de l'Ecole de GERHARDT, de LAURENT et de leurs émules. Les idées subversives sont devenues des vérités courantes devant lesquelles s'inclinent aujourd'hui les champions les plus ardents des anciennes doctrines. « L'hypothèse des atomes, comme toutes les idées justes, a grandi avec le temps et rien, jusqu'ici, n'a arrêté son essor ; comme toutes les idées fécondes, elle a été un instrument de progrès, même entre les mains de ses détracteurs. » C'est ainsi que s'exprime WURTZ, le continuateur de GERHARDT. Mais cette espèce d'ostracisme dont la théorie atomique a été frappée pendant de longues années, s'est surtout répercutée sur la science organique, celle précisément qui a tant bouleversé une partie de l'industrie chimique [1]. »

Cet état de choses est dû à notre centralisation à outrance qui a fait de la capitale la grande éducatrice de tout ce qui, intellectuellement, doit contribuer au progrès de la science et de l'industrie. Pendant longtemps, nos écoles de Paris ont, pour ainsi dire, gardé le monopole de l'enseignement supérieur et se considéraient, dans une certaine mesure, comme les dispensatrices de toute vraie science. Ce sont elles qui alimentaient presque exclusivement les Facultés de province en professeurs. Ceux-ci, soit par déférence, soit par timidité, soit souvent aussi par insouciance, épousaient les idées du maître, les enseignaient, les propageaient de telle sorte que, dans tous les centres scientifiques de France, on professait les mêmes doctrines, on employait les mêmes méthodes qu'il y a cinquante ans. Cette uniformité, conséquence fatale du monopole de l'Etat, constituait d'ailleurs l'idéal du monde universitaire d'alors. Or, si en science, seuls les faits bien observés sont immuables, les théories qui les éclairent et les doctrines qui en constituent en quelque sorte le levain, évoluent et se renouvellent sans cesse.

A ce fait que l'Etat, dispensateur de la science, aboutit fatalement à l'uniformité, il faut ajouter qu'il n'est jamais anonyme. « Par la force des choses il devient le prête-nom de hautes personnalités scientifiques qui ont une doctrine et un système. Ce système, dont ils ont reconnu et préconisé l'excellence, ils sont portés à le défendre contre les nouveaux venus qui le battent en brèche et en dénoncent les points faibles et les fissures. Il a suffi jadis à rendre compte d'une série de phénomènes. On se refuse à constater, ou l'on constate de mauvaise grâce, que telle autre série inaperçue échappe à ses prises. Du moins, s'attarde-t-on à disputer le terrain et ne le cède-t-on qu'à la dernière extrémité, non sans dommage pour la science, pour le progrès public et aussi quelquefois pour l'audacieux qui a jeté le désordre dans une belle ordonnance. Tel grand nom en arrive à régenter la chimie, tel autre la physique, un troisième à faire son domaine de la littérature et de la philosophie. C'est l'histoire de tous les régimes d'Etat. Les théories de LAMARCK furent étouffées par CUVIER, avant qu'elles ne reparussent, cinquante ans plus tard, patronnées par DARWIN. COUSIN, pendant trente années, condamna au régime débilitant de l'éclec-

1. Discours prononcé à la réunion de la Chambre syndicale des produits chimiques le 4 juillet 1900.

Digitized by Google

tisme toutes les têtes philosophiques de l'Université. La science a, de la sorte, ses orthodoxes et ses hérétiques qui, d'ailleurs, eux aussi, n'attendent qu'une occasion ou un tour de fortune pour fonder une orthodoxie nouvelle [1]. »

Nous avons vu plus haut la lutte qu'ont eu à soutenir GERHARDT et LAURENT, et, à leur suite, WURTZ et ses disciples, pour combattre l'orthodoxie triomphante retranchée dans toutes nos hautes écoles et à l'Université de Paris. Rien de plus pénible et de plus humiliant pour notre amour-propre national que de parcourir l'odyssée des deux novateurs français qui ont succombé à la tâche sans avoir eu la consolation de voir adopter leurs idées dans leur propre pays [2]. Ce n'est que plus de quarante ans après leur mort qu'elles eurent réellement droit de cité dans notre enseignement officiel.

Il semblera peut-être excessif d'attribuer à une question de pure doctrine une influence aussi prépondérante sur l'évolution de l'industrie. Les causes, futiles en apparence, ont souvent les plus grands effetrs. La partie de la science chimique qui, en France, s'est trouvée entravée dans son développement, alors qu'en Allemagne elle marchait à pas de géants, c'est la chimie organique. La chimie minérale, peu influencée par les questions de doctrine, fut, au contraire, toujours en faveur dans notre pays et progressa sous la direction des H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, PELOUZE, FREMY, DEBRAY, etc. Aussi la grande industrie chimique, celle qui n'est guère tributaire de théories, n'a, pour ainsi dire, pas périclité en France. Seule, l'industrie des produits organiques, celle qui est directement inspirée par les théories auxquelles nous faisons allusion, est languissante dans notre pays, alors qu'elle est arrivée à son complet épanouissement en Allemagne.

Un simple coup d'œil jeté sur les exportations des produits *organiques fabriqués* (matières colorantes, parfums artificiels, médicaments chimiques, etc.) montre à quel point l'industrie chimique allemande a su profiter des recherches et des découvertes élaborées dans les laboratoires des Universités et des hautes écoles de l'Empire :

Années.	Importations.	Exportations.
	francs.	francs.
1889	55 000.000	147.000.000
1900	50.000.000	235.000.000

Nos exportations en produits similaires n'atteignent pas la dixième partie de ces chiffres pour les mêmes périodes.

Si nous insistons, si nous revenons sans cesse sur ce point d'histoire de la chimie française, ce n'est pas dans un but de récrimination ni pour le vain plaisir de critiquer ceux de nos hommes de science à qui incombe en partie la responsabilité du fait accompli. En mettant le doigt sur une plaie qui, malgré les réformes importantes introduites dans notre haut enseignement, est loin d'être guérie, notre intention est d'inciter les pouvoirs publics à chercher le remède qui convient le mieux à sa cicatrisation et surtout à éviter qu'elle ne se reproduise. Sans doute, l'Etat devra toujours s'adresser en dernier ressort aux hommes de science qui, par leurs travaux, leurs découvertes, ont enrichi notre patrimoine intellectuel, avant de prendre une décision relativement aux réformes ou aux nouvelles matières à introduire dans l'enseignement, aux chaires à créer et au personnel à choisir pour ses écoles et ses Facultés. Mais cette consultation, au lieu d'être demandée à une seule et unique personnalité, émanera d'une commission composée de spécialistes [de chimistes dans le cas qui nous occupe] appartenant à toutes les écoles et choisis d'une façon équitable parmi nos maîtres de la capitale aussi bien que parmi ceux de nos Universités de province. On réduira ainsi à un minimum ce coefficient d'erreurs que certains esprits, même parmi les plus éminents, ne peuvent s'empêcher de commettre, erreurs qui, toujours, sont imputables à un caractère trop personnel ou à toute autre faiblesse humaine.

Atteinte dans le passé par l'ostracisme dont a été frappée la seule théorie qui pût lui permettre de prendre son essor, malgré les brillants succès qu'elle a remportés à l'étranger, malgré l'importance qu'elle a acquise en physiologie, en médecine, en pharmacie, en agriculture et dans maints domaines de l'industrie, la chimie organique est encore traitée en fille mineure en France.

1. Discours prononcé à la séance de rentrée de l'Université de Nancy, le 7 novembre 1901, par M. GASQUET, recteur de l'Académie.

2. Charles GERHARDT, sa vie, son œuvre, sa correspondance, par M. E. GRIMAUX et M. Ch. GERHARDT, ingénieur à Paris ; Masson et Cie, éditeurs.

Digitized by Google

Il semble qu'elle reste sous le coup de la définition, aussi sommaire que triviale, que, dans un de ses accès de raillerie humoristique, un de nos maîtres les plus illustres en a donnée, définition que ses disciples ne manquent point de propager sans s'apercevoir que si, en France, le ridicule tue les personnes, il est non moins fatal aux doctrines et partant aux sciences qu'elles inspirent.

Dans un but que nous ne voulons pas creuser, on invoque encore aujourd'hui les raisons les plus étranges pour empêcher de donner à son enseignement et à sa culture le développement qu'ils comportent. Sous prétexte que l'industrie allemande a une trop grande avance sur la nôtre, des universitaires trouvent inutile d'orienter une partie de notre jeunesse studieuse dans une voie qui, selon eux, n'aboutirait qu'à des mécomptes. Une allégation non moins étrange a été mise en avant : l'esprit français n'est pas fait pour les hypothèses, pour les spéculations sans cesse renouvelées qu'exige l'évolution constante de la chimie organique ! Assertion bien osée dans un pays qui a la gloire de compter au nombre de ses enfants, Lavoisier, Gay-Lussac, Dumas, Chevreul, Gerhardt, Laurent, Cahours, Wurtz, Friedel Berthelot, etc., tous savants qui figurent parmi les représentants les plus autorisés de la science organique.

Si la chimie organique ne jouit pas, dans certains milieux, de la considération et des encouragements auxquels lui donnent droit ses conquêtes dans tous les domaines du savoir, la *chimie physique et l'électrochimie* semblent presque ignorées et sont à peine représentées, en tant que sciences autonomes, dans nos Universités. Seule, la Faculté des sciences de Nancy possède une chaire magistrale où ces nouvelles branches de nos connaissances sont enseignées d'une façon systématique.

Cette lacune est d'autant plus regrettable que s'il est un pays où, grâce à l'initiative de quelques industriels entreprenants, les applications de l'électricité à la chimie ont pris un certain développement, c'est la France avec ses départements du Dauphiné et de la Savoie, où l'on évalue à plus de 50 millions les sommes dépensées pour aménager des chutes d'eau et monter des usines.

Il y a longtemps que l'Allemagne, cependant moins riche en établissements où l'électrochimie joue un certain rôle, possède dans ses Universités et ses écoles techniques des chaires et des enseignements concernant la chimie physique et l'électrochimie avec leurs applications.

Ecoles spéciales. — Nous venons de voir, en partie, les conséquences qu'ont eues pour le haut enseignement l'excès de centralisation dont est affligé notre pays et cette espèce de papauté scientifique que détiennent quelques personnalités siégeant dans la capitale. Il nous faudrait maintenant aborder le rôle et l'organisation de nos écoles spéciales, *ces gaveuses*, comme les appelle Taine, où l'élève continue à marcher avec des lisières, apprend, non pas pour savoir, mais pour obtenir un diplôme, et où, sous prétexte de former des esprits encyclopédiques, on stérilise toute faculté inventive.

Depuis nombre d'années elles sont l'objet de bien des critiques, de bien des jalousies, celles-ci inspirées par les prérogatives et les privilèges dont jouissent, leur vie durant, les hommes qui y ont reçu l'instruction, et les autres par le désir sincère de les réformer ou de leur imprimer une autre direction.

Balzac, Taine, Bourget et bien d'autres ont tour à tour fait ressortir, avec une grande justesse de vue et avec une non moins grande indépendance d'esprit, les résultats lamentables auxquels elles aboutissent. La remarquable critique que fait Balzac de l'Ecole polytechnique, par la plume de l'ingénieur Gérard, dans le *Curé du village*, est toujours vraie, bien qu'elle date de 1826[1]. Nul, depuis, n'a stigmatisé avec plus de vigueur son régime débilitant pour les intelligences et n'a montré avec plus de clarté combien les résultats obtenus sont hors de proportion avec la somme de travail dépensée.

Quant à l'Ecole normale supérieure, eu égard à ses programmes d'entrée qui aboutissent à faire une sorte de sélection parmi les jeunes gens véritablement doués de l'esprit mathématique, grâce aussi à son enseignement purement théorique, où les mathématiques jouent encore le principal rôle, par suite enfin de l'organisation insuffisante de son enseignement des sciences expérimentales, elle ne produit que des mathématiciens contribuant largement, il est vrai, à maintenir la haute réputation que possède notre école française de mathématiques, et ne forme, à quelques exceptions près, que des fonctionnaires professeurs et des administrateurs. Tous les postes élevés de l'instruction publique, à tous les degrés, direction de l'enseignement, inspections générales, rectorats, voir même les déca-

1. On peut appliquer à cette Ecole, comme d'ailleurs à l'Ecole normale, ce que M. Liard dit avec beaucoup de vérité des anciennes Universités : « Les corps qui ont un long passé sont induits volontiers à penser qu'ils doivent durer toujours, et leur foi en eux-mêmes ou leur longue habitude de vivre les empêche de se transformer. » (*L'Enseignement supérieur en France*, 2, 85.)

Digitized by Google

nats de la plupart des Facultés des sciences et des lettres ne sont-ils pas détenus par des normaliens ?

Il ne saurait, d'ailleurs, en être autrement.

Le candidat qui se présente à cette école, comme celui, du reste, qui se destine à l'Ecole polytechnique, n'affronte le concours que pour avoir un emploi de l'Etat, pour être un fonctionnaire. Dans son esprit, et en cela il ne se conforme qu'à celui qui a présidé à la création de l'école, l'effort intellectuel qu'il aura produit de vingt à vingt-quatre ans sera, dans la suite, un titre suffisant à toutes les situations qu'il pourra briguer dans le cours de sa carrière. Ne trouvera-t-il, d'ailleurs, pas aide et assistance auprès de ses aînés, de ceux qui l'ont précédé à l'école?

Ce sentiment de solidarité, qui anime tous les hommes sortant d'une même école, ne saurait sans doute surprendre, tant il est humain. Nous sommes même persuadés que maints de nos administrateurs, dans leur esprit de justice, sont souvent obligés de se mettre en garde contre les recommandations et les sollicitations trop pressantes de leurs chers camarades. Mais il n'en est pas moins vrai que nos Facultés comptent au nombre de leurs maîtres une majorité de normaliens possédant un esprit spécial, celui du parfait fonctionnaire, esprit peu conforme à celui qui doit animer les représentants du haut enseignement. Un fait non moins significatif, c'est que, en général, notre production scientifique, en ce qui concerne les sciences expérimentales, comparée à celle de l'Allemagne, n'est pas en rapport avec le nombre des chaires qui existent dans nos Universités, ni avec le personnel et les crédits, tout maigres qu'ils soient, qui y sont affectés.

Loin de nous la pensée de vouloir attribuer aux seuls maîtres sortant de la rue d'Ulm cette disette de travaux originaux que nous sommes obligés d'enregistrer. Il n'y a malheureusement pas que les normaliens qui considèrent que l'unique fonction du professeur consiste à débiter consciencieusement ses leçons devant un auditoire docile, et à faire subir les épreuves des divers ordres d'examens afférant à sa spécialité. Cette conception simpliste et erronée du rôle de maître dans notre haut enseignement est malheureusement partagée par beaucoup de professeurs pris en dehors de l'Ecole normale.

Nous ne voulons pas chercher les multiples causes d'ordre moral et intellectuel et aussi d'ordre matériel qui ont peu à peu engendré cet état d'esprit dans notre corps enseignant. Nos écoles spéciales y ont certainement beaucoup contribué. Nous nous bornerons à en chercher le remède.

Universités. — Celui-ci pourra se trouver dans la reconstitution de nos Facultés et de nos Universités, telle qu'elle résulte du décret du 28 avril 1893 et de la loi du 10 juillet 1896. Sans doute, cette reconstitution, par suite de l'exiguïté de nos ressources budgétaires, est loin de réaliser les espérances qu'on avait fondées sur le projet primitif, celui de M. Bourgeois, qui limitait à un petit nombre nos Universités [1]. Seul ce projet eût permis de donner dès maintenant aux Universités l'ampleur, l'extension que le développement actuel de la science exige.

Qu'on ne s'y méprenne pas, il en est des institutions scientifiques comme des établissements industriels; pour être en mesure de prospérer, de soutenir la concurrence avec l'étranger, de produire efficacement, tant comme travaux que sous le rapport d'une jeunesse bien éduquée, il faut qu'elles aient un personnel enseignant choisi, bien pénétré des devoirs qui lui incombent, ne se laissant distraire de ses hautes fonctions par aucune de ces préoccupations politiques ou mondaines qui gangrènent les esprits et dénaturent parfois les caractères les mieux trempés; il faut enfin que ce personnel concerte, coordonne ses efforts en vue du but commun, de façon à éviter ce gaspillage, cet éparpillement désastreux des forces intellectuelles et matérielles qui est actuellement encore une des caractéristiques de beaucoup de nos centres universitaires, parmi lesquels celui de Paris se distingue en toute première ligne. Une semblable organisation nécessite en outre des ressources considérables, des laboratoires et des instituts puissamment outillés et susceptibles de pouvoir être transformés et renouvelés dès que les progrès de la science l'imposent.

L'autonomie dont jouissent actuellement nos Universités, la libre disposition qu'elles ont d'une partie de leurs recettes, la faculté qu'elles possèdent de recevoir des dons et legs, ce souffle d'indépendance qui les anime et qui pousse plusieurs d'entre celles de province à s'affranchir peu à peu de la tutelle obsédante de la capitale, sont de meilleur augure pour leur avenir et aussi pour celui de notre pays.

La refonte de notre édifice universitaire dans un esprit vraiment libéral et élevé, refonte dont le mérite revient presque tout entier à l'homme éminent et de volonté tenace qui préside depuis bientôt vingt ans aux destinées de l'enseignement supérieur, n'est sans doute pas complète et demande encore bien des retouches.

1. Voyez dans *Rev. gén. des Sciences*, 1897, 8, 230, notre article intitulé : *L'industrie chimique, l'enseignement et les Universités.*

Digitized by Google

Du moment qu'on exigera du futur maître, non pas uniquement un diplôme, mais du vrai savoir, des aptitudes pédagogiques et, par-dessus tout, des qualités de chercheur, de novateur et de directeur d'intelligences, il importe qu'on le délivre de toute préoccupation matérielle et qu'on ne mette pas ses intérêts en opposition avec ses devoirs.

Tandis qu'avec le régime universitaire allemand[1], chaque professeur, outre son traitement fixe et le logement qu'il reçoit de l'Etat, est rémunéré selon le nombre d'élèves que sa science, son talent, sa renommée attirent à ses leçons et dans ses laboratoires, il en est tout autrement en France. « Outre son travail, sa science, on demande au savant français une abnégation, un désintéressement complets. Quels que soient son talent et son mérite, quels que soient sa valeur et les services rendus à la science, le professeur, assimilé à un simple fonctionnaire, soumis à la hiérarchie, est tarifé selon des règles établies d'avance. Aussi, à moins d'être voué au célibat, comme les fellows de Cambridge et d'Oxford, ou bien d'être un enthousiaste de la science, d'avoir le feu sacré, et de se contenter alors d'une situation médiocre, l'homme de science est-il obligé, en province surtout, de consacrer le meilleur de son temps à des occupations qui le détournent de ses recherches.

« C'est en particulier le cas de beaucoup de nos professeurs de chimie qui trouvent dans les analyses, dans la direction de stations agronomiques ou de laboratoires des douanes ou dans toute autre fonction rétribuée, les ressources supplémentaires à l'entretien de leurs familles.

« Nos plus grands esprits, ceux qui font le plus d'honneur à notre pays, et dont les travaux ont été féconds pour la haute culture et l'industrie, ne sont pas exempts de ces humiliantes obligations et sont contraints de chercher dans le cumul de plusieurs fonctions une amélioration à leur situation. Sans insister sur les nombreux inconvénients du cumul, cet émiettement de forces à l'usage de besognes d'un ordre souvent inférieur, constitue une perte sèche pour la science. »

D'autres réformes, qui elles aussi ont leur importance, mériteraient encore d'être introduites dans nos Facultés. C'est ainsi que nous voudrions qu'on simplifiât la procédure pour tout ce qui a trait aux achats et aux dépenses de toute nature que nécessite le fonctionnement des laboratoires. Sous prétexte qu'il y a eu de rares défaillances dans le personnel universitaire, défaillances contre lesquelles le système actuellement en vigueur ne présente d'ailleurs pas la moindre garantie, on a frappé tout le corps de suspicion et on a compliqué outre mesure les formalités administratives. Outre une grande perte de temps, ce système entraîne à des dépenses plus considérables, entravé qu'est le chef de laboratoire par des règlements qui ne lui laissent pas la libre disposition de ses crédits. En réduisant les difficultés de gestion de chacun des services, on pourrait augmenter la responsabilité des professeurs et alléger d'autant celle des doyens.

Il y aurait en outre avantage pour les Facultés, à ce que le mandat de leurs doyens ne fût pas renouvelable au bout de trois années d'exercice, de façon à permettre à tous les professeurs qui en ont le goût et le désir d'occuper ces fonctions à tour de rôle. Cela éviterait d'abord des compétitions et des rivalités, causes fréquentes de troubles dans nos Facultés, où la bonne harmonie en vue d'un but commun, ne devrait jamais cesser de régner. De plus, cela serait beaucoup plus conforme au régime de liberté et de solidarité que les pouvoirs publics ont voulu introduire dans nos Universités, car il faut bien le dire, beaucoup de doyens, soit par amour d'un semblant de pouvoir, soit par besoin de figurer toujours et en tout au premier rang, s'éternisent dans leur fonction et finissent par se croire indispensables; se transformant alors en de véritables despotes, ils s'immiscent aux moindres actes de leurs collègues, même lorsqu'ils sont complètement étrangers à leur service, et entravent toute initiative, fût-elle la plus légitime et la plus désintéressée, quand elle ne tourne pas à leur profit.

Pour ajouter à la décentralisation et fortifier encore davantage nos Universités de province, nous voudrions enfin qu'on étendît les avantages que confère la situation de membre de l'Institut aux hommes de science, aux savants de province qui se sont le plus distingués.

Dans l'état actuel du règlement, il semble que, pour être membre titulaire, il faille résider dans la capitale ou tout au moins être attaché à une de ses grandes institutions. Ces dispositions, justifiées dans une certaine mesure il y a un siècle, n'ont plus la même

1. Il n'est pas rare, en Allemagne, de trouver des professeurs de chimie d'Universités dont les émoluments atteignent 80.000, 100.000 francs, et même au delà. 30.000 à 50.000 francs sont des chiffres moyens. Malgré l'agitation menée, il y a quelques années, pour réduire ces émoluments, ils ont été maintenus, grâce aux protestations véhémentes des intéressés, qui y voyaient une entrave portée à leur liberté d'esprit. Des industriels éclairés, convaincus que cette indépendance matérielle de leurs savants a contribué dans une notable mesure au progrès de la science allemande, nous ont déclaré sans ambages, qu'ils verraient avec un vif regret l'adoption de toute mesure qui pût amener un amoindrissement de la situation matérielle des professeurs.

Digitized by Google

raison d'être de nos jours, où la science est cultivée avec le même zèle, le même amour et le même succès dans les écoles de tout le territoire.

Il serait donc équitable que les savants de province jouissent des mêmes distinctions, des mêmes honneurs que ceux qui résident à Paris.

Leur situation, déjà trop précaire, en serait rehaussée; ils acquerraient en outre plus d'autorité et auraient une action plus efficace sur leurs disciples. Beaucoup d'entre eux, au lieu d'être hantés par le désir d'émigrer dans la capitale, s'attacheraient définitivement à leur chaire pour le plus grand bien de la Faculté qui les possède.

L'Institut en modifiant son règlement dans ce sens, accomplirait un acte de haute justice, qui l'honorerait grandement. Il ne ferait d'ailleurs que se conformer, en les prévenant, aux lois inéluctables de l'évolution qui exigent que toute institution, tout organisme, au lieu de rester immuable, s'adapte aux mœurs et aux conditions de l'époque, tout en gardant fidèlement ses traditions fondamentales.

En France, où les titres ont une importance quelque peu exagérée, il convient, ne serait-ce que dans un but d'émulation, d'en faire bénéficier tous ceux qui, par leurs travaux ou leurs découvertes, peuvent ajouter à la grandeur et à la prospérité du pays.

Instituts et laboratoires. — Dans les chapitres consacrés à l'Allemagne, aux Etats-Unis, à la Russie, nous avons mentionné les sommes importantes et renouvelées que pouvoirs publics et particuliers affectent à la création d'établissements scientifiques destinés à donner l'enseignement de la chimie sous tous ses aspects.

Si en France, sous l'impulsion de quelques esprits clairvoyants et entreprenants, la nécessité d'agrandir, de modifier et de créer laboratoires et instituts ne s'est fait sentir que depuis une vingtaine d'années, il faut reconnaître que plusieurs Universités ont largement mis a profit cet intervalle de temps pour s'organiser dans la mesure où les crédits, dont elles avaient la libre disposition, le comportaient.

C'est d'abord Lyon qui dès l'année 1883 a ménagé dans la nouvelle Faculté des sciences, des laboratoires en vue de l'instruction pratique des chimistes qui se destinent à l'industrie. Quinze ans plus tard (1898) l'Université, reconnaissant l'avantage de grouper dans une même enceinte tous ses services de chimie, consacra une somme de plus de 1.500.000 francs à la construction d'un institut de chimie autonome et pourvu de toutes les installations modernes.

C'est, vers la même époque, la ville de Paris qui, s'emparant d'une idée suggérée par M. Lauth, à la suite de l'Exposition de 1878, créa son Ecole municipale de chimie et de physique dont l'action, sous la conduite éclairée et bienveillante de son premier directeur Schutzenberger, a été féconde et a déjà produit les plus heureux résultats. Le directeur actuel, M. Lauth, non content de maintenir les fortes traditions créées par son prédécesseur, s'efforce actuellement de développer cette institution si utile, et de la reconstruire sur de nouveaux plans, de façon à en faire un établissement modèle.

A Nancy, où l'auteur de ces lignes a, dès 1879, appelé l'attention des autorités universitaires et publiques sur l'importance qu'il y avait pour la région de faire contrepoids aux écoles de Strasbourg, de Mulhouse et de Zurich, on inaugura en 1890 un vaste institut chimique, le premier en France qui fut dégagé des autres bâtiments universitaires, et dans lequel on peut donner l'instruction théorique et pratique à plus de 120 élèves à la fois. Et, quand la chimie physique, l'électro-chimie se révélèrent comme des sciences dont l'étude et la pratique s'imposaient au chimiste qui veut être complet, nous souvenant de ces paroles : « Il faut que les Universités trouvent sur place des sympathies, des stimulants, des sucs particuliers et de l'argent, beaucoup d'argent s'il se peut[1]... », nous avons entrepris la création, par souscription publique, d'un nouvel institut, également indépendant et approprié à sa destination, auquel nous avons joint un laboratoire de teinture et d'impression. Cet institut actuellement unique dans son genre en France, et qui est dû à la générosité de nos industriels et de nos financiers, a suscité l'émulation d'autres de nos collègues et provoqué depuis lors la création, par la même voie, d'une école de brasserie et d'un institut électrotechnique[2].

Ces exemples montrent combien l'esprit de nos fabricants s'est modifié depuis quelques années, et combien les plus éclairés d'entre eux reconnaissent l'influence de plus en plus prépondérante qu'exerce la science sur l'industrie.

A toutes ces créations que nous avons énumérées plus haut, nous devons ajouter celle de l'Institut de Chimie de Lille, qui ne le cède en rien comme organisation et comme magnificence aux plus beaux instituts de France et de l'étranger, et celle de l'Ecole de chimie pratique de Paris, due à l'initiative et au zèle patriotique de M. Friedel, l'illustre

1. Liard, *Universités et Facultés*, 213.
2. La totalité des sommes obtenues ainsi par souscription sont près d'atteindre 500.000 francs.

Digitized by Google

chimiste de la Sorbonne, et dont la direction, après la mort prématurée de son fondateur, est échue à M. Moissan.

Grâce à ce mouvement manifeste et d'une intensité croissante qui porte beaucoup d'esprits à prôner l'étude des sciences uniquement au point de vue de leurs applications, il s'est créé en outre des enseignements de chimie industrielle, d'électricité industrielle dans plusieurs établissements où la science proprement dite, celle qui est destinée à former l'esprit, n'est qu'effleurée ou incomplètement enseignée. Autant nous critiquons le système en usage dans nos écoles spéciales qui ont la prétention de produire des esprits encyclopédiques, pliant sous un bagage mal composé, autant nous nous insurgeons contre des méthodes qui n'aboutissent qu'à former des contre-maîtres, des empiriques, au lieu de véritables hommes de science, de savants dont a besoin l'industrie.

N'est-ce pas là le « propre de l'éducation pseudo-scientifique et pseudo-utilitaire qui se croit habile en commençant la maison aux étages, parce qu'on les habitera et qu'on n'habitera pas les fondations » ?

Un tel rôle convient aux écoles techniques, telles que les comprennent les Anglais, mais non pas à des Universités, à des établissements d'enseignement supérieur.

Nous sommes un fervent partisan de l'étude des applications (et aussi de la spécialisation), à la condition toutefois que l'élève ne les aborde qu'après avoir acquis des connaissances sérieuses en chimie physique, en chimie minérale, en chimie organique, en analyse, en physique et en minéralogie, toutes connaissances contrôlées et appuyées en outre par des exercices journaliers pendant plusieurs années.

Or, pour grouper, coordonner tous ces enseignements et les rendre efficaces, il faut un personnel, des installations et des crédits que, dans l'état actuel des choses, peu d'Universités et d'écoles possèdent.

Vouloir faire des applications de la science dans toutes Facultés est un leurre.

Nous sommes contraints de l'avouer, il n'existe en France, à notre connaissance, que deux établissements où toutes les conditions que nous venons d'énumérer sont complètement remplies et où l'élève trouve, indépendamment d'une instruction théorique bien ordonnée, un outillage et des laboratoires spécialement aménagés pour les divers exercices auxquels il doit se livrer. Ce sont : l'Ecole municipale de chimie et de physique de Paris et l'Institut chimique de Nancy, avec son annexe, l'Institut de chimie physique et d'électrochimie.

La tâche qui, dans ces écoles incombe à l'élève comme au professeur est sans doute assujettissante. Dans cette dernière en particulier le maître ne se contente pas de faire sa leçon *ex cathedra* et de se soustraire ensuite à la vue de son auditoire jusqu'à la leçon suivante ; il vit de la vie du laboratoire, est en contact continuel avec ses disciples, les guide, leur prodigue ses conseils et ses encouragements. Il arrive même insensiblement, et c'est là le but envié, le but suprême, le but réellement utile et élevé, celui auquel devrait aboutir toute vraie éducation intellectuelle, à développer chez l'élève le libre arbitre, à lui apprendre à penser et à réfléchir par lui-même, à lui faire faire enfin œuvre personnelle.

La production scientifique si intense de l'Allemagne, celle que nous devons nous efforcer d'égaler, sinon de surpasser, n'a pas d'autre origine que cet esprit véritablement éducateur, qui anime la plupart des maîtres de ses Universités. Aussi bien que la jeunesse allemande, notre jeunesse est avide de savoir, souple, travailleuse et intelligente; elle possède même une faculté d'assimilation et de compréhension, un esprit primesautier, une originalité qui ne se rencontrent au même degré chez aucune jeunesse étrangère.

Désireuse de s'émanciper et de contribuer par son savoir au relèvement de l'industrie du pays, elle est de plus en plus pénétrée de la stérilité du fonctionnarisme et aborde résolument des carrières où elle puisse donner un libre jeu à ses facultés entreprenantes.

Il est du devoir des pouvoirs publics, des départements, des villes et voire même des particuliers de réunir leurs efforts pour compléter notre organisation universitaire, non pas dans la voie de l'uniformité, mais en s'inspirant des besoins de chaque région [1], tout en maintenant au premier plan de leurs préoccupations la vraie, la haute culture intellectuelle.

1. Voyez à cet égard notre article : « L'Enseignement pratique en général et en particulier celui de la Chimie dans nos Universités » in *R. gén. Mat. col.*, 1898, 2, 257.

Digitized by Google

BIBLIOGRAPHIE

De la toxicité des produits de la digestion peptique; par le Dr Gustave Saux, préparateur d'anatomie générale à la Faculté de Médecine de Bordeaux. Bordeaux, nov., impr. Y. Cadoret. (1902.)

L'histoire des poisons antogènes d'origine gastrique est très contestée, et la plupart de ces poisons sont peu connus au point de vue chimique. On s'est contenté le plus souvent, de les caractériser, par leur action sur les animaux et dans l'état actuel de la science un poison antogène est mieux défini par ses propriétés physiologiques que par sa constitution chimique.

Toute tentative de préparation des poisons formés dans l'organisme se heurte à une cause d'erreur inévitable : la grande labilité de ces composés d'où résulte cette instabilité toute particulière aux toxines et aux diastases et qui fait, que, quel que soit le procédé employé, on n'est jamais sûr d'avoir isolé, à la fin de l'expérience, une substance préexistante.

M. Gustave Saux s'est demandé s'il ne valait pas mieux injecter directement aux animaux les produits naturels d'une digestion artificielle, au lieu de chercher à les extraire par l'un des procédés connus. Il n'est pas indispensable, en effet, d'obtenir des doses si concentrées qu'elles produisent des effets foudroyants car l'état de dilution n'importe pas absolument et ne saurait changer le sens général de l'action physiologique. C'est dans ce sens qu'ont été poursuivies les études expérimentales décrites dans ce travail. Elles ont conduit le Dr Saux à une série de conclusions très intéressantes, notamment que les macérations de viande sont peu toxiques; que les viandes rouges sont plus toxiques que les viandes blanches et celles-ci plus toxiques que les viandes d'oiseaux de basse-cour, qui elles-mêmes le sont davantage que celles des poissons; que le suc gastrique est trois fois plus toxique que le produit de macération; que les produits de la digestion peptique des albuminoïdes sont éminemment toxiques et que ces substances toxiques se développent dans toutes les premières phases de la digestion peptique, enfin il semble démontré que ces substances sont des syntonines et qu'elles perdent toute toxicité par précipitation.

Le travail du Dr Saux est très intéressant et mérite de fixer l'attention de tous ceux qui s'intéressent aux questions de pathologie chimique.

M. Emm. Pozzi-Escot,

Chargé du service de chimie pure aux laboratoires Jacquemin. Correspondant de la Société de Médecine de Gand.

Tableaux synoptiques de minéralogie, détermination des minéraux; le Dr Et. Barral, docteur ès sciences, professeur agrégé à la Faculté de Lyon. Préface de C. Dépéret, doyen de la Faculté des sciences. 1 vol. in-18 de 96 p., cartonné : 1 fr. 50. Lib. J.-B. Baillière et fils. Paris. (1902.)

On peut dire que, dans leur ensemble, les méthodes de la minéralogie sont empruntées pour une plus grande part aux sciences physico-chimiques qu'aux sciences de la nature. Mais il n'est pas moins vrai que les caractères d'observations ou organoleptiques, ont conservé une grande importance pour la détermination rapide et pratique des minéraux. De plus, il existe, dans nos Universités, un très grand nombre d'étudiants dont l'éducation mathématique et physique n'a pas été poussée assez loin pour qu'ils puissent s'assimiler aisément les méthodes de la minéralogie géométrique et optique; il suffira de citer les étudiants en géologie et en sciences naturelles en général, les agronomes, les pharmaciens, même les médecins. A ceux-là pourtant, la connaissance de certains minéraux est indispensable, soit pour la bonne direction de leurs études, soit pour être à même de donner plus tard des avis ou des conseils sur les minéraux utilisables des régions qu'ils sont destinés à habiter.

A cette nombreuse catégorie d'étudiants, il manquait un livre élémentaire permettant de déterminer des minéraux par des procédés faciles, fondés surtout sur les caractères extérieurs, ou du moins à la portée de tous ceux que ne rebute pas l'emploi des méthodes les plus élémentaires de la chimie et de la cristallographie.

M. E. Barral, professeur agrégé à la Faculté de médecine de Lyon, a donc comblé une véritable lacune en mettant à leur disposition un livre où les propriétés des minéraux sont groupées en *tableaux synoptiques* à entrées multiples facilitant la détermination rapide des minéraux les plus usuels. La plus large part est faite dans ces tableaux aux caractères organoleptiques (couleur, éclat, dureté, structure, etc.), mais l'auteur n'a pas manqué de faire appel dans une certaine limite à des propriétés chimiques et cristallographiques très simples appelées plutôt à confirmer une première détermination provisoire faite avec les caractères d'observation extérieure. — *x*.

Nouveau Dictionnaire général des Sciences et de leurs Applications; MM. P. Poiré, professeur honoraire au lycée Condorcet; Ed. Perrier, membre

Digitized by Google

de l'Institut, directeur du Muséum d'histoire naturelle ; R. Perrier et A. Joannis, chargés de cours à la Faculté des sciences de Paris. 2 vol. gr. in-4°, 3.000 p., 5.000 gr., paraissant en livraisons. Lib. Ch. Delagrave. Paris. (1902.)

Nous signalons dans la 51e livraison qui vient de paraître les deux intéressants articles de *Technologie* sur les engins de guerre désignés sous le nom de torpilles et sur les petits navires de guerre nommés torpilleurs. Nous y trouvons aussi le touage et les toueurs, le tour (machine-outil), la traction, la trame, les tramways, les transbordeurs, la transmission ou transport de la puissance, les transporteurs, le tréfilage et la tréfilerie, la trempe, le tricot et le tricotage, le trolley dans les voitures automobiles à moteur électrique, le trombone, la trompe et la trompette, etc.

En *Géologie :* les torrents, le tortonien, la tourbe, les tremblements de terre, le trias.

En *Zoologie :* les tortues, les toucans, le tourne-pierre, la tourterelle, les trachées, le tragelaphus, le tragopan, les trématodes, la trichie, la trichine, le trichocéphale, les trigles, le trigonocéphale, le trionyx, les tritons, le troglodyte, la truite.

En *Physiologie, Anatomie et Paléontologie :* toucher, trachyceras, transpiration, triceps, tricoratops, trijumeau, trilobites, trinucleus, tronc, trophique.

En *Botanique et Agriculture :* torula, terrains tourbeux, tourteaux, transpiration, transplantation, trèfle, trichomanes, trigonelle, trieur, tritoma, troène, trolle, troscart, troupeau, truffe, trufficulture.

En *Mathématiques :* torsion, trajectoire, transcendant, transversale, trapèze, travail, treuil, triangle, triangulation, trièdre, trigonométrie, tronc.

En *Physique :* trompes.

En *Chimie :* teinture de tournesol, transformations allotropiques, triazines, triazols, tropine.

En *Médecine :* torticolis, toux, toxines, trachéotomie, transfusion, traumatisme, tremblement, trépanation, trichinose, trocart, tubage, tubercule.

Enfin, nous appellerons l'attention sur le remarquable article de M. Edmond Perrier, touchant le *transformisme*. — *x*.

Chimie des parfums et Fabrication des essences, extraits d'odeurs, bouquets et eaux aromatiques, émulsions, pâtes, teintures, pommades, dentifrices, poudres, etc.; S. Piesse. Nouvelle édition mise au courant des progrès de la science. 1 vol. in-16 de 380 p., avec 76 fig., cartonné : 4 fr. Lib. J.-B. Baillière et fils. Paris. (1902.)

Il manquait un livre sur les parfums, leur histoire naturelle, leur composition chimique, leurs effets, qui fût l'œuvre d'un praticien éclairé. Le livre de Piesse, qui a trouvé en France comme à l'étranger l'accueil le plus empressé, est venu combler cette lacune.

MM. Chardin-Hadancourt, H. Massignon et G. Halphen ont successivement fourni d'utiles additions aux précédentes éditions. Dans cette nouvelle édition on a donné une plus large place à l'étude des *parfums artificiels* et à la préparation des parfums à composition définie.

Le premier chapitre est consacré à l'étude de l'origine et de la nature des parfums. L'extraction des parfums fait l'objet du deuxième chapitre : les procédés par expression, par distillation, par macération, par enfleurage et par dissolution sont successivement passés en revue.

Le troisième chapitre est consacré aux *essences*, à leurs propriétés et caractères généraux, à leur analyse chimique et à leurs falsifications. Depuis dix ans, l'activité des chimistes et des techniciens a considérablement agrandi la somme de nos connaissances dans ce domaine. Le lecteur trouvera dans ce troisième chapitre un exposé complet des faits acquis aujourd'hui à la science. Les essences sont rangées systématiquement d'après la fonction chimique du composé défini qui y joue le rôle principal tant au point de vue de l'odeur qu'au point de vue analytique.

Cette nouvelle édition de la *Chimie des parfums* eût été incomplète si elle n'avait réservé une place importante aux nouveaux produits que la chimie a su offrir au parfumeur. La *vanilline synthétique*, le *musc artificiel*, l'*ionone*, l'*aubépine*, l'*héliotropine*, l'*essence de cannelle artificielle*, le *terpinéol* sont l'objet de descriptions claires et précises. En même temps, on a donné une large place à ces *nouveaux parfums chimiques* dans les recettes qui forment la seconde partie du volume.

Cette seconde partie comprend les *extraits d'odeurs, bouquets et eaux composées, émulsines, pâtes, eaux et teintures pour cheveux, épilatoires, pommades et huiles parfumées, dentifrices, poudres et rouges, poudres pour sachets, parfums à brûler, vinaigres et sels*.

Un dernier chapitre traite des *substances employées en parfumerie :* alcool, acide acétique, ammoniaque, glycérine, vaseline, corps gras, couleurs.

Dans un autre volume, *Histoire des parfums et hygiène de la toilette*, on a réuni tout ce qui a trait à l'origine et à l'emploi des parfums.

Ces deux volumes réunis forment un *manuel complet du parfumeur*, indispensable à tous ceux qui s'occupent des parfums au point de vue de l'industrie, de la chimie ou de l'histoire naturelle, utile à tous ceux qui veulent en faire un emploi conforme aux règles de l'hygiène. — *x*.

Propriétaire-Gérant : George F. JAUBERT.
IMPRIMERIES CERF.

Digitized by Google

TABLES GÉNÉRALES DES MATIÈRES[1]

POUR L'ANNÉE 1902

PAR M. GEORGES REVERDY

I. Table alphabétique générale par noms d'auteurs. — II. Table alphabétique générale par ordre de matières. — III. Table générale systématique. — IV. Table générale des illustrations. — V. Erratum.

TABLE ALPHABÉTIQUE GÉNÉRALE PAR NOMS D'AUTEURS

A

ABWAERMEKRAFTMASCHINEN GESELLSCHAFT MIT BESCHRAENKTER HAFTUNG. Production de force motrice en utilisant la chaleur perdue des gaz de hauts fourneaux, 706. — Utilisation de gaz d'échappement au chauffage des liquides à point d'ébullition bas, 707.

AGRON. V. Truchot.

AKTIENGESELLSCHAFT FÜR ANILIN FABRIKATION. Production de colorants bleus directs pour coton, 30. — Production de 4-nitro-1 : 3-phénylènediamine, 66. — Fabrication de pellicules en rouleaux, 138 ; 288. — Production de colorants sulfurés, 188 ; 222. — Production de nouveaux colorants de la série du triphénylméthane, 188, 316. — Procédé pour enduire de couche sensible les films ou pellicules photographiques, 286. — Production de colorants azoïques, 542. — Production directe sur la fibre de colorants sulfurés, 572. — Développement des teintures obtenues au moyen de colorants sulfurés, 668 ; 706. — Production de nouveaux colorants polyazoïques, 671.

ALLIOT (H.). Sur la fermentation des cidres ; emploi de la levure de canne à sucre ; la sulfi-fermentation, 279.

ALVISI et MILLOSEVICH. Traitement industriel de l'alun, des alunites et produits analogues pour en extraire les composants, 66.

ARNDT. Appareil pour prendre des échantillons de gaz, 706.

ARRAGON (Ch.). Compte rendu de l'assemblée annuelle de la Société des chimistes analystes suisses, 421.

ARSONVAL (Dr d'). Appareil thermoélectrique pour la mesure des températures, 508.

ASO (K.) et POZZI-ESCOT (E.). Rôle des diastases oxydantes dans la préparation du thé commercial et influence exercée par les mêmes agents sur les feuilles de sumac, 419.

ATMOSPHERIC OXYGEN AND POWER COMPANY. Appareil pour la liquéfaction de l'air et pour en séparer les éléments constitutifs, 671.

B

BADISCHE ANILIN UND SODA FABRIK. Réserves sous indigo avec blanchiment du fond réservé, 28. — Production de colorants azoïques chromables sur fibres, 28, 446. — Impression sur fibres végétales de colorants contenus dans le brevet 309.503 et certif. d'add., 28, 380. — Production d'un colorant noir pour coton, 30 ; 414 (2 art.). — Production d'un colorant noir sulfuré, 30. — Production d'acide p-chloro-o-salicylique et d'un colorant diazoïque qui en dérive, 66. — Production d'un colorant insoluble au moyen de la 4 : chloro-2-anisidine et du β-naphtol, 66. — Production de colorants indigotiques halogénés, 136, 779. — Production de laques au moyen d'un nouveau colorant monazoïque, 156 ; 284 ; 542. — Application de l'hydrosulfite à la production de réserves blanches ou colorées sur soie, mi-soie et coton, 220. — Production de colorants azoïques, 222. — Production d'un colorant bleu de la série de l'anthracène, 284 ; 348, 636. — Production de colorants bleus teignant le coton sans mordant, 318. — Production de colorants soufrés de nuance brun jaune, 348. — Production d'indigo sec, 446, 707. — Production de colorants rouges, 508. — Procédé servant à diminuer l'affinité des fibres animales pour la couleur, 540. — Production de colorants bruns tirant sur mordants, 542. — Substitution d'un radical aromatique dans les amines grasses, 542. — Production de colorants de la série de l'anthracène, 542 ; 636 (2 art.). — Production d'indoxyle et de ses dérivés, 572. — Production de colorants substantifs noirs, 572. — Production de colorants monazoïques chromables et cuivrables sur fibre, 572. — Production de colorants substantifs, 572 ; 707. — Production de laques rouges à reflets jaunes, 572. — Production d'oxydes de métaux alcalins, 636. — Production de colorants de la série de l'acridine, 636. — Production de l'indol et de ses dérivés, 707. — Production de colorants indigotiques bromés, 707. — Production d'un colorant insoluble dans l'eau au moyen du m-dinitro-p-diméthoxydiphénylméthane, 743. — Production d'oxyde de sodium, 779.

BARAIGE. Sulfatisation, par grillage, des minerais de cuivre et de zinc simples ou complexes, 316.

BARBET. Appareil de rectification continue des alcools,

1. — *Toutes les pages indiquées en caractères romains sont des pages de garde. Seuls les chiffres en elzévirs indiquent les pages de la Revue.*

Digitized by Google

284; 743. — Le même pour vins et flegmes, 318; 743; — Extraction de la glycérine des résidus de distillation, 743.

BARDOLLE et HIGNETTE. Appareil à force centrifuge pour épuration et séparation des gaz, 28.

BARDY. Fabrication de la soie de viscose, 100.

BAUDRY D'ASSON. V. de Brandel.

BEAU. Fabrication de celluloïd ininflammable, 707.

BECKER. Electrolyseur pour l'extraction de métaux plus légers que l'électrolyte, 572.

BELLOT DES MINIÈRES. Fabrication et manipulation hermétique de l'ammoniure intégral titré, 28.

BELTZER (F.). Séparation du nickel et du cobalt, 179. — Régénération industrielle de l'acétate de plomb des boues résiduaires de sulfates, 284.

BELTZER et THIÉBAULT. Tendeur pour fil à merceriser, 668.

BENNETT. Procédé pour tremper et recuire l'acier, 134.

BERMONT. Procédé industriel d'extraction directe du zinc des minerais oxydés, 188; 380; 540; 670.

BERNARD. Teinture pour les cheveux et la barbe, 446.

BERNSTEIN. Appareil pour l'examen optique du lait, 540. — V. aussi Rübel.

BERRY et la SOCIÉTÉ J. BENNET LAWES & Cº Lᵈ. Procédé pour récupérer et utiliser l'acide carbonique perdu de la fabrication de certains acides et sels, 380.

BIELEFELDT. Nouvelle composition pour capsules d'amorces, 254.

BILLET. Fabrication de l'alcool, 743.

BITTNER. Machine à étirer les tissus, 188.

BIZET. Dispositif permettant d'ouvrir à volonté le récipient contenant des gaz sous pression, 66. — Appareils de chargement des capsules pour gaz ou liquides sous pression, 102.

BLACHIER. Epuration de mélasses et jus sucrés, 30; 252; 250.

BLACHIER et MAYET. Récupération de certains acides organiques, 743.

BLOSSIER. Fabrication de caoutchouc en feuilles très minces, souples, etc., 66.

BLUMER. Préparation d'amidon soluble, 671.

BOCK. Préparation du sulfate d'alumine pur en cristaux donnant une solution limpide, 156.

BOEHRINGER (C. F.) & SOEHNE. Procédé de réduction de composés nitreux aromatiques, 28; 222. — Préparation de la thiopurine, 66. — Préparation des homologues de la xanthine, 102. — Préparation électrolytique de l'hydroxylamine, 542.

BOERO et TOURASSE. Fabrication des pâtes à papier, 350.

BONNA. V. Reynaud.

BONNAVENTURE-JOLY. Perfectionnements aux bacs de carbonatation et autres usages, 220.

BONNEFON et MEYNEU. Extraction des cires par le sulfure de carbone, 743.

BORELLI. Extraction économique de l'huile de palme, 102.

BORN. Dégraissage et nettoyage des laines, poils, etc., 252.

BOUHARD et LOYER. Emploi des métaux de la mine de tantale dans la fabrication de l'anhydride et de l'acide sulfurique, 670.

BOUCHAUD-PRACEIQ. Production et distribution d'un mélange gazeux combustible à base d'air suroxygéné carburé par de la vapeur d'alcool éthéré pour éclairage, chauffage et force motrice, 382. — Utilisation industrielle de l'air carburé, 743.

BOUGARD. V. Jean.

BOURGOIN. V. Lavollay.

BOUVIER. Obtention au four électrique des sulfures et des oxydes alcalins et alcalino-terreux, 542.

BOUVIER et la SOCIÉTÉ SAUTTER, HARLÉ & Cº. Extracteur condenseur à force centrifuge pour l'extraction, l'épuration du gaz de houille, 707.

BOYER. Enrichissement des minerais pauvres par voie humide, 100.

BOYEUX. Obtention de dessins mats ou brillants sur tissus textiles et métalliques, 100.

BRANDEL (de) et BAUDRY D'ASSON (de). Produit applicable à la fabrication des couleurs et encre, 30.

BRANGIER. V. Magnier.

BREUILLARD. Appareil pour faire le vide, 670.

BROCHET et RANSON. Fabrication électrolytique de la baryte hydratée, 188

BROUARDEL. Les agents microbiens dans les conserves, 46.

BROUWER (de). Appareil pour la charge mécanique des cornues à gaz et autres, 254.

BRUNJES. Utilisation des scories de cuivre renfermant du zinc et du baryum, 742.

BUCHELER. Préparation du levain sans fermentation lactique, 743.

BULLIER. Appareil générateur d'acétylène, 638.

C

CAIRNS. V. Weber.

CALLENBERG. Fabrication de celluloïd artificiel à l'aide des chlorures de térébenthine, 707.

CAMPAGNE (E.). Etude du pouvoir réducteur du sulfure de carbone, 34.

CARGILL. Appareil à stériliser les égouts et les matières fécales, 282.

CARO (Dʳ N.). L'éclairage par incandescence au moyen de l'acétylène et carburation de ce gaz, 84.

CAVIAUX. V. Heins.

CHATILLON. Traitement des minerais d'antimoine, 412.

CHAUTARD et KESSLER. Régénération du vieux caoutchouc, 350.

CHEMISCHE FABRIK auf AKTIEN (vorm. SCHERING). Production de camphène exempt de chlore, 671 (3 art.). — Fabrication de parfums de fleurs synthétiques à l'aide du camphénilide d'acétone, 671.

CHEMISCHE FABRIK BRUGG A. G. vorm. Dʳ ZIMMERMANN et Cº. Production de matières colorantes noires vertes sulfurées et teignant le coton sans mordant, 28.

CHEMISCHE FABRIK GRIESHEIM ELEKTRON. Fabrication de métaux alcalins, 412.

CHEMISCHE FABRIK A. HEINEMANN. Extraction de l'acide ellagique, 66.

CHEMISCHE FABRIK von HEYDEN AKTIEN GESELLSCHAFT. Préparation de dérivés de l'indoxyle et de l'indigo, 707.

CHEMISCHE FABRIK vorm. WEILER-ter-MEER. Procédé de réduction à l'aide de fer et un alcali, 102. — Fabrication de matières colorantes pour coton, 318; 707. — Impression au moyen de colorants sulfurés, 670; 742.

CHOULET. Application nouvelle de l'acétylène, 634.

CLAASSEN. Séparation du sucre et du sirop ou mélasses des masses cuites de bas produits, 574.

CLAES. Acide sulfurique concentré transportable, 540.

CLAUDE. Séparation des mélanges gazeux par centrifugation, 102. — Fabrication de l'air liquide, 671. — Fabrication de gaz liquéfié, 671. — Extraction de l'oxygène de l'air par intermédiaire de l'air liquide, 707.

CLEMANG. Procédé et appareil de nettoyage des gaz de hauts fourneaux, 64.

CLERC (L.-P.). La spectro-sensibilité des plaques photographiques, 216.

CLICQUES (F.). V. Geschwind.

COMPAGNIE ÉLECTRO-THERMIQUE KELLER, LELEUX & Cº. Perfectionnements aux fours électriques, 102.

COMPAGNIE FRANÇAISE DE L'ACÉTYLÈNE DISSOUS. Perfectionnements aux chalumeaux, 444; 670. — Production des gaz, 510.

COMPAGNIE FRANÇAISE DE LA GALALITH. Fabrication de la Galalith, 707.

COMPAGNIE DU GAZ RICHE. Gazogène à gaz mixte, 318.

COMPAGNIE PARISIENNE DE COULEURS D'ANILINE. Fabrication de matières colorantes oranges à rouges appropriées à la préparation des laques, 28. — Fabrication de matières colorantes disazoïques pour laine, 28. — Fabrication de matières colorantes à mordants de nuances jaune, orange et rouge, 30. — Purification de l'indigo brut, 102. — Fabrication du phénylamidocétonitrile, de ses homologues et de ses produits de substitution, 102; 158. — Fabrication du phénylaminoacétonitrile et homologues, 134. — Fabrication de la phénylglycine, de ses homologues et de leurs sels, 220. — Fabrication de nouvelles combinaisons d'acridinium, 252. — Fabrication de matières colorantes jaunes à oranges de la série de l'acridine, 284; 572. — Fabrication d'auramines alcoylées, 318. — Fabrication de l'indoxyle, 348 (3 art.). — Fabrication de l'acide formylméthyl-anthranilique, 348. — Fabrication de nouvelles matières colorantes bleues, 414. — Fabrication de l'acide anthranilique, 446. — Fabrication d'anhydride sulfurique par le procédé de contact, 540. — Procédé pour réactiver les contacts de platine, 540. — Réduction de

Digitized by Google

l'indigo, 572. — Fabrication de colorants azoïques, 636. — Fabrication d'un dérivé bromé de l'indigo et de l'indigo blanc, 636; 707. — Fabrication des éthers méthyl-anthraniliques, 638. — Préparation des produits de substitution des colorants indigotiques, 671. — Fabrication d'acide phénylglycine-o-carbonique, 707. — Fabrication d'hydroxylamine par voie électrolytique avec production simultanée de chlore, 707.

COMPAGNIE PARISIENNE D'ÉCLAIRAGE ET DE CHAUFFAGE PAR LE GAZ. Machine à défourner, 350. — Appareil d'extinction par immersion du coke, 350. — Dispositif pour le service des cornues à gaz, 382. — Chargeur de cornues, 382.

COMPAGNIE UNIVERSELLE D'ACÉTYLÈNE. Appareil portatif démontable pour la production d'un gaz par réaction d'un liquide sur un solide, 102; 316.—Aggloméré de chlorure de chaux pour épuration des gaz, 254. — Chalumeau oxy-acétylénique, 670.

CONINCK (W.-O. de). La place de l'uranium dans la classification des éléments, 377.

CONSOLI. Nouvelle cornue à travail continu pour sublimation et affinage du soufre, 222.

CRONSDALE. Tannage et traitement des peaux vertes, 138.

CUÉNOD et FOURNIER. Electrolyse des chlorures alcalins, 636.

CYANID GESELLSCHAFT MIT BESCHRAENKTER HAFTUNG. Application des engrais azotés comme engrais, 570.

D

DALMANN. V. Société Schutz.

DASCONAGUERRE. Système de classeur pour l'enrichissement à sec des minerais et phosphates, dit « Classeur universel », 100.

DAUB. Fabrication d'acide sulfurique anhydre, 707.

DAUM & Cie. Fabrication de savons de pétrole, 743.

DAVID. Traitement des tartres et lies de vin, 570.

DAY. V. Harisson.

DEISS. Extraction du caoutchouc, 94.

DESCAMPS. Enrichissement des phosphates en vue de la fabrication des superphosphates, 28.

DETHAN et la SOCIÉTÉ MONNIER, JEANBIN & Cie. Application de la matière cellulosée à l'émaillage et à la conservation des matières imprimées, 102.

DEUTSCHE GOLD und SILBER SCHEIDE ANSTALT vorm. ROESSLER. Préparation de dérivés indoxylés au moyen de glycines aromatiques, 28 (2 art.).

DEUTSCHE THERMOPHOR AKTIEN GESELLSCHAFT. Dispositif pour provoquer la cristallisation, 636.

DIEDERICHS. Appareil pour cuire les liquides, tels que colles pour apprêt, 188.

DIETRICH. Séchoir industriel automatique, 779.

DITTMAR. Machine à teindre mécaniquement les textiles en écheveaux, 188.

DOLPHIN. Appareil pour aérer ou agiter les liquides, 444.

DONARD et LABBÉ. Extraction d'une matière albuminoïde nutritive existant principalement dans le maïs, 574.

DORNING. Extraction de l'alcool des matières fécales, 158.

DOSSICK. Appareil producteur d'éclairs pour photographie instantanée, 30.

DREHER. Production de couleurs fixes noires sur tous les cuirs, 30; 574. — Préparation de solutions ou sels acides et neutres de l'acide titanique au moyen de l'acide lactique, 222; 284 (2 art.).

DUBOIS (R.). Etat actuel de nos connaissances sur les phosphates basiques et leurs falsifications, 209. — Différents modes de préparation du chlorure cuivreux pour l'absorption de l'oxyde de carbone, 233.

DUCASSE. Appareil et disposition nouvelle des chambres pour l'obtention du soufre sublimé en fleurs très fines, etc., 156.

DUCHEMIN (R.). Etat actuel de l'industrie de la carbonisation du bois en France, 25.

DUPONT. Teinture en genre kaki, 779.

DUTREMBLAY et PLANEUR. Tube Dutremblay pour inhalations contre le mal de mer, 30, 382.

DUWEZ. Dévulcanisation et désulfuration du caoutchouc, 30.

E

EASTERN POWDER COMPANY. Fabrication de poudre explosive, 30.

ECKERT (J.). Fabrication de ferro-chrome, 28.

EDSON. Appareils pour extraction de la gélatine, de l'huile ou de la colle des déchets de poisson, 254 (2 art.).

EFREM. Conservation de combinaisons argentifères, 671.

ELEKTROTECHNISCHE WERKE G. M. B. H. Production d'oxalates au moyen de formiates, 707.

ENTZ. Extraction du caoutchouc des écorces, 136.

EVERS. Appareil de dénitration, 743.

F

FABRE (L.). L'industrie des matières grasses en Russie, 199.

FABRIK ELEKTRISCHER ZÜNDER GESELLSCHAFT. Fabrication de têtes d'allumage et de déflagrateurs électriques, 414.

FABRIQUE DE COULEURS D'ANILINE ET D'EXTRAITS ROD. GEIGY. Production d'acides sulfo-conjugués des dérivés alcoylés de p-amido-p'-oxydialphylamines et de colorants sulfurés bleus, 350; 542. — Préparation de produits intermédiaires formylés et de colorants qui en dérivent, 306. — Préparation de colorants monazoïques noirs à partir des acides naphtosulfamide sulfo-conjugués, 707. — Fabrication de colorants sulfurés dérivés de la m-toluylène diamine, 779.

FABRIQUE DE PRODUITS CHIMIQUES DE TENTELEWA. Appareil pour la fabrication de l'anhydride sulfurique, 636.

FABRIQUE DE PRODUITS CHIMIQUES DE THANN ET DE MULHOUSE. Impression des colorants sulfurés, 570.

FABRY et LINARD. Fours à coke sans récupération de sous-produits, 318.

FAFOURNOUX. Verdet neutre spécial pour traitement des maladies de la vigne, 704.

FAUCHEUX. Fabrication d'acide chlorhydrique et de divers produits comme sous-produits, 707.

FAURE. Nouveau mode de décortication de la ramie ou autres textiles, 707.

FELD. Préparation de l'acide cyanhydrique au moyen du cyanure de fer, 188. — Préparation d'acide cyanhydrique pur, 188. — Procédé pour extraire le cyanogène du gaz, 380. — Transformation du cyanogène du gaz en ferrocyanure soluble sans insolubles, 636.

FELDMANN. Appareil saturateur pour la fabrication du sulfate d'ammoniaque, 671.

FELT et GREENE. Perfectionnement aux cornues à gaz, 707.

FELTEN et GUILLEAUME CARLSWERK AKTIEN GESELLSCHAFT. Procédé pour couvrir la surface intérieure des tubes métalliques d'un autre métal, 102.

FIEVET et GERMOT. Nouvelle métallurgie du chrome, 66.

FINKE. V. Thède.

FISCHER. L'enseignement de la chimie à Berlin, 141.

FLANDRAK. Appareil pour la récupération de la glycérine obtenue par distillation dans le vide, 478.

FLAVITSKY. Laboratoire portatif, 478.

FORELL (von). Préparation du ciment à l'aide de laitier de hauts fourneaux, 252 (2 art.).

FOURCY. Appareil tamiseur, épulpeur, pour la clarification des liquides contenant des solides en suspension, 136.

FOURNIER. V. Cuenod.

FOWLER. Appareils respiratoires, 286.

FRANKE. V. Korge.

FRANQUET. Fabrication de composés à base de nitrocellulose et de caséine imitant l'écaille, l'ivoire, etc., 348; 412.

FRASCH. Préparation d'un sel de nickel, 66. — Préparation d'alcalis caustiques, 66.

FREMONT. Appareil servant à essayer les pièces fines et les matériaux au choc, 348.

FROGEK-DELAPIERRE. V. Langot.

FUHRER. Fulminate de sûreté remplaçant ceux de mercure, 136. — Perfectionnements aux explosifs, 510.

G

GARUTI. Perfectionnements aux voltamètres, 706.

GEERLIGS et HAMAKERS. Extraction du sucre, 136.

GEISENBERGER. Fabrication de la soude et du chlore par électrolyse, 222 (2 art.).

GENVRESSE (P.). Relation d'un voyage d'études effectué en 1901-02, 257.

Digitized by Google

GERMOT. V. Fiévet.
GESCHWIND (L.). Etat actuel de l'industrie betteravière, 129; 157.
GESCHWIND (L.) et CLICQUES (F.). Analyse des sels sodiques des acides sulfureux et hyposulfureux, 289; 291.
GIESSEREI und MASCHINENFABRIK OGGERSHEIM. Appareil à condenser et à raréfier les gaz au moyen d'une colonne liquide réglée par un vase de compression, 570.
GIN. Fabrication de ferro-alliages avec production simultanée d'oxydes alcalins et alcalino-terreux, 284; 570.
GIRAUDEAU. V. Rocher.
GIVAUDAN. Nouveaux dérivés de la saccharine avec les ammoniaques composées, 671.
GLOCK. Purification et concentration du vinaigre de bois, 252.
GOUGAULT. Epuration des gutta-perchas, 136.
GRANDFEBVRE. Extraction mécanique de la gutta-percha, 30.
GRANDJON. Nouvelle matière épurante « le progrès » pour épuration de l'acétylène, 707.
GRANGER (A.). Etat actuel de l'industrie du grès, 1. — L'Ecole de physique et de chimie industrielles de la Ville de Paris, 113. — La correspondance entre J. Berzelius et F. Woehler, 241.
GREENE. V. Pelt.
GROGNOT. L'état actuel de l'industrie chimique dérivée des os, 409.
GRONDAL. Système de four pour la fabrication des briquettes de mineral, 64.
GUÉDRAS (M.). Etude sur la Taka-diastase, 294. — Propriétés chimiques et réactions de l'adrénaline, 295. — L'alcool trichlorobutylique, 296.
GUÉNARD. Traitement métallurgique du mispickel et autres produits d'arsenic sans danger pour l'ouvrier, 706.
GUÉRIN et MEYNET. Blanc remplaçant ceux de céruse et de zinc, 743.
GUIDÉ. Traitement des bois verts par le courant alternatif, 414.
GUIGNARD. V. Pereire.
GUILLAUME. Appareil pour l'épuration des flegmes, des vins ou moûts fermentés et en général de tous liquides alcooliques dilués, 138.
GUILLET. Traitement froid et rapide des boues de laveurs à cyanures dans la fabrication du gaz, 671. — Traitement du gaz d'éclairage pour l'absorption des cyanures, 707.
GUISARD. Procédé d'agglomération des poussières de houille ou de coke et pour atténuer la fumée au moyen du bisulfate de soude, 318.
GUTTIEREZ. Fabrication du sel, 222.

H

HACHE. Dénaturation de l'alcool, 743.
HALL. Production de l'alumine pure, 444.
HALLER (A.). Les arts chimiques et la pharmacie à l'Exposition de 1900, 435, 449.
HAMAKERS. V. Geerligs.
HAMMER et COLEMAN. Composition pour enlever les taches de rouille sur les étoffes, 252.
HANNAY. Procédé et appareil pour la fabrication de couleurs de sulfate de plomb, 284.
HARMET. Electrométallurgie du fer par le double haut fourneau, 64, et par le triple haut fourneau, 134. — Fourneau électrique pour la métallurgie du fer, 476; 779.
HARRISSON et DAY. Dépôt électrolytique de métaux, 66.
HATMAKER. Fabrication du phosphate de caséine, 188 (2 art). — Fabrication d'un nouveau genre de colle, 222. — Obtention de l'acide des phosphates minéraux, 570. — — Obtention des solutions de caséine pure, 743.
HATTON. Appareil pour défécation des liquides, 30.
HAVEMANN. Traitement des minerais mixtes de plomb et de zinc, 508.
HAZARD-FLAMANT et PALLANDRE. Obtention électrolytique des gaz absolument purs, 671.
HEINEMANN. Fabrication d'acide gallique, 102.
HEINS et CAVIAUX. Extraction du caoutchouc, 96.
HENRY. Procédé pour augmenter le pouvoir explosif et calorifique des carbures d'hydrogène, 284.
HIGNETTE. V. Bardolle.
HINDLEY, WALKER et ROSE. Appareil pour teindre, dégraisser, etc. le fil sous n'importe quelle forme compacte, 252.
HIRTENBERGER PATRONEN ZÜNDHÜTCHEN und METALLWAAREN-FABRIK vormals KELLER & Cᵉ. Fabrication de compositions fulminantes insensibilisées, 478.
HOCHSTETTER (von). Fabrication d'acide acétique et d'autres acides du groupe des acides sébaciques, 508.
HOLLE (A.) et Cᵉ. Procédé pour mettre des liquides en contact avec l'air, 102.
HONIG. Préparation d'extraits tanniques des lessives de la cellulose au bisulfite, 158.
HOOKER. Transformation du bicarbonate en carbonate de soude, 671.
HOOLEY. Bronzage ou impression en poudre d'or ou d'argent, etc., 348.
HOPKINGS. Obtention du zinc, 66.
HORSIN-DÉON. Nouveau mode de compression et d'utilisation de la vapeur en sucrerie, 66.
HUILLARD. Appareil pour dessiccation des matières en grains, copeaux, etc., 510.
HYROS et RAK. Appareil d'extraction des jus de betteraves et autres, 478.

I

ISCOVESCO. Fabrication de la margarine et du beurre artificiel, 102. — Affinage et conservation du beurre, 444.
IZART et THOMAS. Extraction électrolytique de l'antimoine de ses minerais sulfurés, 570.

J

JACOLLIOT. Electrolyseur pour désétamage, 220.
JACQUEMIN. Préparation et mode d'emploi d'une levure fermentant à haute et basse densité, à haute et basse acidité et à basse alcoolicité, 158. — Décoration des étoffes, 188. — Fermentation des mélasses sans dénitrage préalable, 707.
JAUBERT (G.-F.). Préparation des bioxydes alcalino-terreux, 66. — Préparation de l'oxygène gazeux et des oxydants en général, 66; 316.
JEAN (F.). Les règlements d'expertises et la répression de la fraude dans le commerce du beurre et du lait, 263. — Note sur la recherche et le dosage de l'extrait de châtaigner en mélange avec celui de chêne, 339. — Ensimage et apprêt applicable aux matières textiles, 540.
JEAN et BOUGARD. Obtention d'acide lactique, 136. — Traitement de graines végétales et de tourteaux en vue d'obtenir des caséines et de l'acide lactique, 636.
JEANJEAN. V. Sary.
JOCHUM. Préparation et emploi de couleurs pour l'impression des tissus, 316.
JOLY et RICHARDSON. Liquéfaction de l'air et des gaz aériformes, 444.
JOUVE (A.). Etat actuel de nos connaissances sur les ferro-siliciums, 244.
JURSCHINA. Pierre à filtrer, inattaquable par les acides, 540.
JUSSEN. Procédé pour la mise en valeur de résidus provenant de l'acide phosphorique à l'aide de phosphate de chaux et d'acide sulfurique, 102.

K

KAHN. Machine pour le mercerisage des tissus à l'état tendu, 316.
KALLE & Cᵉ. Préparation de colorants teignant le coton non mordancé en bleu, 28. — Préparation et purification d'un colorant sulfuré, 102; 156; 743. — Préparation de colorants sulfurés bruns, 188; 636. — Préparation de colorants teignant le coton en vert, 743.
KALTENBACH. — Le procédé Rabe et la fabrication de l'acide sulfurique par le procédé de contact, 79.
KAMM. Perfectionnement aux générateurs d'oxygène, 634.
KELLER. Fusion et affinage électrique des métaux, 706.
KESSLER. Régénération de vieux caoutchouc vulcanisé, 30. — Fabrication du chlorure d'acétyle et des anhydrides des acides gras, 220. — V. aussi Chautard.
KEYZER. Fabrication d'électrodes en carbure pour lampes, 380 (2 art.).
KNIETSCH (Dʳ R.). L'acide sulfurique et sa fabrication par le procédé de contact, 49, 83.
KNUDSEN. Procédé et appareil pour la fonte et la concentration des pyrites non grillées, 66.
KOLLNER ACCUMULATOREN WERKE GOTTFRIED

Digitized by Google

HAGEN. Fabrication de tubes de caoutchouc de toutes longueurs, 190.

KONING. Lavage des laines ou autres textiles avec récupération du liquide de lavage et fabrication d'un savon ammoniacal homogène, 64.

KORGE et FRANKE. Appareil pour la production et l'insufflation du gaz oxygène, 574.

KOSTER. Perfectionnements aux procédés de tannage au chrome, 138.

KOWALSKI et KOZAKOWSKI. Epuration des produits de sucrerie, 190; 252.

KOZAKOWSKI. V. Kowalski.

KRAUSE. Préparation du peroxyde de magnésium, à forte teneur en oxygène, 444.

KRONSTEIN. Insolubilisation des mélanges d'huiles de bois et d'huiles ou résines siccatives, 66.

KÜGELGEN (F. von). Etude sur le pouvoir réducteur du carbure de calcium, 34.

KURZ. Application à la teinture et à l'impression du produit obtenu par la précipitation d'une solution d'indigo réduite par le tanin, 743. — Obtention d'indigo pur, 743.

L

LABBÉ. V. Donard.

LADUREAU. Dénaturation de l'alcool, 30.

LAFONTAINE. Epuration, blanchiment, raffinage des sucres bruts, 102.

LAGACHE. Epuration des solutions de chlorure de chaux en vue de l'augmentation du pouvoir décolorant, 156.

LANDSBERG. Préparation d'une combinaison d'acétyle et de cellulose, 252.

LANG. Utilisation de l'oxyde manganique pour les oxydations et notamment pour la fabrication d'aldéhydes, de cétones et de quinones, 779.

LANGOT et FROGEK-DELAPIERRE. Préparation de la vanilline, 252.

LARSEN. Dispositif de lactoscope, 348.

LASNE. V. Taraud.

LAUGHLIN (M.). Fabrication d'un sulfonate d'ichthyol composé, 742.

LAUR. Extraction des minerais et minéraux durs à l'aide de jet de sable, 64.

LAVOLLAY et BOURGOIN. Epuration et décoloration des jus sucrés, 510.

LAVOLLAY et MARIE. Appareil producteur d'ozone, 671.

LECLERC. V. Matille.

LECLERCQ (A.). Imperméabilisation et coloration des textiles par incorporation de sels organiques précipités dans la texture, 412.

LEDERER. Préparation de matières élastiques cornées, 570. — Procédé pour acétyler la cellulose, 570.

LEDERER (A. et Ch.). Traitement des betteraves pour la fabrication de l'alcool, 136.

LEDERLIN. Fabrication électrolytique de chlorates et perchlorates, 444 (2 art.).

LEHMKÜHL. Procédé d'épuration des jus de betteraves, 190. — Traitement des jus sucrés par l'acide sulfureux au moyen d'un doseur, 252.

LENGLEN (M.). V. Robine (R.).

LE ROY. Fabrication des siliciures métalliques, 316. — Générateur d'énergie explosive dans les moteurs à gaz tonnants, 670.

LEURSON. Appareil à régler les couteaux de diffusion, 30.

LEVI, GARELLI et la SOCIÉTÉ ITALIANA DEI FORNI ELECTRICI. Procédé et appareil pour utiliser les résidus de défécation de mélasses, 30.

LEVINSTEIN LIMITED. Production de colorants substantifs noirs, 284.

LEVY. Tonneau métallique pour effectuer les dépôts métalliques à l'aide de l'électricité, 134.

LEWY. Fabrication de nouveaux produits d'éclairage, 446.

LEYBOLD. Appareil pour produire un gaz non explosif destructeur des rats et souris, 134.

LIMB. Préparation du carbure de baryum en vue de la fabrication de la baryte et de l'acétylène, 316.

LINARD. V. Fabry.

LION. Utilisation des vapeurs de naphtaline pour le chauffage et la force motrice, 574, 638.

LOBEL (L.). V. Muraour (H.).

LUDWIG. Appareil pour la fusion du charbon, 540. — Procédé pour développer les plaques photographiques à la lumière du jour, 707.

LUHMANN et SCHÜTZ. Extraction de l'acide carbonique des carbonates, 102.

LUMIÈRE (A. et L.). Sur l'élimination par lavage à l'eau de l'hyposulfite retenu par les plaques et papiers photographiques, 203. — Emploi de divers oxydants pour la destruction de l'hyposulfite, 235. — Fabrication des glycérophosphites, 102. — Préparation de la benzamidosemicarbazide, 707.

LUMIÈRE et SEYEWETZ. Sur l'altération des épreuves positives imprimées sur papier au chlorocitrate d'argent virées et fixées simultanément, 313. — Les virages au thionate de plomb, 317. — Sur la réaction acide des aluns et sur l'influence de cette acidité sur l'insolubilisation de la gélatine dans le cas de l'alun de chrome, 406.

LUTHER. Préparation d'un engrais minéral, mélange de phosphates et de sels azotés, 100.

LUTTKE. Fabrication d'émulsion pour papier au chlorure d'argent pour épreuves photographiques contenant déjà l'or nécessaire au virage, 30.

M

MABILLE et LECLERC. Incombustibilité du celluloïd, 444.

MACDONALD. V. Playne.

MACTEAR. Appareils électrolytiques pour la fabrication du chlore et de la soude, 102.

MADEN. Extraction des gaz délétères des égouts, 100.

MALBLUH. Appareils pour la désinfection des matières sulfurifères, 138.

MAGNIER et BRANGIER. Utilisation de l'essence de térébenthine solidifiée pour la fabrication du celluloïd, 444.

MAJERT. Fabrication de matières grasses bromées et iodées ainsi que des éthers éthyliques et méthyliques halogénés des acides gras, 636.

MALARD. Appareils de dégraissage des matières textiles, 348.

MALMENDIER et STÜHLER. Mélangeur hydraulique servant à saturer les liquides par des gaz, 348.

MANHARDT. Fabrication d'un alliage d'aluminium, 100.

MANUFACTURE LYONNAISE DE MATIÈRES COLORANTES. Production de nouveaux colorants de la série des acridines, 66; 158. — Production d'un colorant bleu pour coton, 102; 284. — Production d'un colorant bleu pour coton à l'aide de l'acide acétyl-1 : 4-naphtylènediamine-7-sulfonique, 158. — Teinture de tissus mélangés de fibres animales et végétales au moyen de colorants soufrés, 220. — Production de bleus pour laine, 284. — Production de colorants pour laine variant du vert au noir vert, 316. — Préparation de la p-amidotolyl-p-oxyphénylamine et des colorants soufrés bleus qui en dérivent, 348. — Production de colorants soufrés bruns au moyen de la nitrosotoluylène diamine, 446. — Production de l'indophénol correspondant à la p-oxyphényl-p-oxy-o-xylylamine et d'un colorant soufré qui en dérive, 508. — Production de dérivés soufrés de la m toluylène diamine et des colorants soufrés teignant directement le coton en jaune, 636. — Production de nouveaux colorants brun orange, 636. — Impression de rubans de laine peignée, 668. — Production de doubles teintes sur des tissus composés de coton et de soie au moyen de colorants sulfurés, 706. — Teinture du cuir au moyen de colorants sulfurés, 707. — Production d'alphylamidooxydialphylamines, et des colorants qui en dérivent, 743. — Préparation de solutions diazoïques stables, 779.

MARIE. V. Lavollay.

MARSH. Fabrication du carbonate de magnésie, 66.

MARTIN. Préparation du calcium, baryum, strontium, silicium en vue de leur emploi industriel, 188.

MARTINO. Extraction des métaux précieux, 100.

MASON. Procédé et appareil pour purifier les hydrocarbures liquides et les rendre inexplosifs, 136.

MATHIEU. V. Taraud.

MAUVILLIN. Surfaces phosphorescentes et sensibles aux impressions lumineuses, 286.

MAYET. V. Blachier.

MAZZA. Appareil d'extraction, récupération et séparation des éléments des mélanges de gaz, 220.

MESLANS. V. Société des Etablissements Poulenc frères.

MESSINGER et POPPER. Appareil pour la désintégration et la dessiccation des rognures de betteraves, 30.

METEORIT GESELLSCHAFT. Augmentation de la ténacité, la densité et la solidité de l'aluminium par addition de phosphore ou de phosphore et magnésium, 284.

Digitized by Google

MEYNET. V. Guérin.
MEYNIEU. V. Bonnefoux.
MICHAUD. Fabrication de rubis agglomérés, 779.
MIDDLETON. Four pour la fabrication directe du blanc de zinc et analogues, 316.
MILLOSEVICH. V. Alvisi.
MILLS. Procédé pour l'impression sur étoffes, 100.
MINET (Ad.). Théories modernes de l'électrochimie, 104; 121.
MIQUEL-MAZIÈRES et BOUSQUET. Fabrication de la chaux dosée pour la vigne, 314. — Nourriture à base de phosphate d'os et destinée aux animaux domestiques, 316.
MITCHELL. Réduction des mattes en cuivre affiné, 706.
MOND. Appareil pour obtention électrolytique du zinc, 316.
MONIOTE (M.). Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie, 251.
MOREL. Procédé de dessiccation du gluten et analogues, 779.
MORIN. Perfectionnements aux moteurs à explosion, 570.
MOUREU. Préparation d'acides obtenus de l'heptine, de l'octine et leurs dérivés, 446.
MULLER. Procédé pour donner aux mi-soies teintes en pièces l'aspect de celles teintes en écheveaux, 188.
MUSKETT. V. Scammel.
MURAOUR (H.) et LOBEL (L.). L'Institut de chimie appliquée de l'Université de Paris, 379.

N

NAGEL. Appareil pour nettoyer les boyaux d'animaux, 138. — Fabrication du zinc, 670.
NEURAY. Appareils à filtrer les huiles, 102.
NIKIFOROFF. Appareils pour la fabrication des benzols et homologues, 156.
NISSEL. Fabrication d'un produit de galacol, acide cinnamique et tanin, 671.
NIVETTE. Préparation de coton hydrophile, 638.
NODON et PIETTRE. Epuration des jus sucrés par oxydation électrique, 30.

O

OFFERMANN. Lavage des laines, 134.
OGILVY. Fabrication de colorants noirs et foncés à base de noir de fumée, 779.
OSENBRUCK. Machines d'absorption pour l'ammoniaque, 742.
OSTWALD. Fabrication de l'acide nitrique, 412.
OSWALD. V. Rogers.
OTTO. Appareil rotatif pour la production de décharges électriques diffuses, 134.

P

PAGE. Fabrication de peroxydes organiques, 540.
PALAS. Fabrication électrolytique d'acide et d'alcali par traitement de sulfate de soude, 220.
PALESTINI. Traitement chimique de la leucite et matériaux leucitifères, 156.
PALLANDRE. V. Hazard-Flamant.
PARKER. V. Thiele.
PARROT. Utilisation des résidus de minerais de fer pulvérulents, 316.
PAULI. V. Singer.
PAULING. Fabrication d'acide nitrique, 779.
PAWECK. Extraction galvanotechnique et électrométallurgique et raffinage du zinc, 444.
PAYRARD (E. et H.). Cuisson des électrodes des fours électriques, 348.
PELLERIN. Extraction des matières grasses du suif en branches, 102; 318.
PEREIRE et GUIGNARD. Distillation des bois en vue de la fabrication d'acétone, sans production d'acide acétique, et utilisation des gaz produits à des réductions, 220. — Fabrication d'alcool dénaturé propre à remplacer le pétrole, 222. — Appareil d'éclairage et de chauffage par l'acétone, à dispositif autogénérateur d'acétylène, 318.
PERISSÉ, DUMONT et ROCQUES. La question des becs à acétylène, 218.
PERKIN (F. Mollwo). Les percarbonates, 81.
PERKIN junior et la SOCIÉTÉ WHIPP BROTHERS et TOD L[d]. Traitement du coton pour le rendre ininflammable, 252.
PERRON. Traitement des minerais de cuivre et de nickel, 706.
PETIT. Fabrication de blanc de zinc succédané de la céruse, 636.
PEYRUSSON. Préparation, purification et conservation d'extraits tanniques et tinctoriaux, 510; 671.
PFISTER. Installation pour l'imprégnation et la teinture des bois, 478.
PHARMACEUTISCHES INSTITUT LUDWIG WILHELM GANS. Clarification des liquides au moyen de la gélatine et des oxydants, 414. — Extraction du contenu des cellules de la levure par action des liquides sur la levure humide, 707.
PICKEL. Le cuir du Japon et sa fabrication, 138.
PICTET. Séparateurs de l'azote et de l'oxygène de l'air atmosphérique, 707. — Appareils destinés à produire la lumière par incandescence, 707.
PIERCE. Fours de fusion pour minerais, 66.
PIGNET (M.-H.). L'éclairage des wagons de chemins de fer par l'acétylène, 296.
PLANEUR. Détenteur et régulateur de débit de gaz comprimés, 570. — V. aussi Dutremblay.
PLATH. Appareil élévateur de liquide à fonctionnement automatique, 102.
PLAYNE et MACDONALD. Préparation des substances pour la teinture en bains d'indigo, 412.
PLEWS. Obtention directe de l'oxyde blanc d'antimoine et de ses composés, 508.
POSTERNAK. Préparation de la matière phosphoorganique assimilable contenue dans les produits végétaux de consommation, 478.
POPPER. V. Messinger.
POTTER. Séparation des métaux des minerais sulfurés, 444.
POZZI-ESCOT (M.-E.). Une nouvelle diastase : la catalase, 182; 194. — V. aussi Aso (K.).
PRICE. Récupération du caoutchouc des déchets vulcanisés, 510.
PRUSZKOWSKI. Préparation d'un acier au cobalt, facilement soudable et trempable à un haut degré, 188. — Production d'alliages de métaux du groupe du fer avec l'aluminium, 220.
PÜCKLER (de). Appareil pour purifier l'air, 510.

R

RAFFAELLI. Couleurs à l'huile en morceaux, s'employant par frottement, 478.
RAHTJEN. Préparation d'indigo monobromé et dibromé et mono et dichloré, 158; 743.
RAIN et VINET. Matière de soudure et d'étamage pour aluminium et tous ses composés, 100.
RAK. V. Hyros.
RAMBALDINI. Appareil pour électrolyse de trois liquides, 380.
RANSON. V. Brochet.
RAYMOND. Procédé de saponification du pétrole et huiles minérales, 158.
RÉALE. Transformation en corps gras et en savons des hydrocarbures $C^n H^{2n+2}$ existant dans le pétrole et la vaseline, 671.
REFINERIA de SAN LUI. Extraction du sucre des matières saccharines sèches, 414.
RENARD. Nappes, rubans, laines de matières encollées par les machines, moyen et procédés pour les obtenir ainsi que le produit nouveau qui en résulte, 188.
REYNAUD. Traitement de la tourbe, des mousses, lichens pour la fabrication de l'alcool et de la dextrine, 779.
REYNAUD et BONNA. Transformation de la cellulose des végétaux en glucoses et dérivés, 446.
RICHARDOT. Mélangeur d'air pour appareil à gaz, principalement l'acétylène, 286.
RICHARDSON. V. Joly.
ROBINE (R.) et LENGLEN (M.). L'industrie du gaz et la fabrication des cyanures, 340; 384.
ROCCA. Epuration des huiles végétales, en particulier celle de coco, 158.

Digitized by Google

ROCHER et GIRAUDEAU. Apprêt pour étoffes destinées à la fabrication de fleurs artificielles, 64.
ROCQUES (X.). Analyse et composition des vins de liqueurs, 149. V. aussi Perissé.
ROGERS et OSWALD (Mme). Extraction et récupération du zinc hors les minerais sulfurés et les déchets de minerais, 156.
ROLFS. Obtention par voie photographique au moyen de la gélatine bichromatée des planches ou cylindres gravés en acier, 30.
ROY. Purification et décoloration des extraits et jus tannants, 30. — Cuves pour traitement des plaques photographiques, 286.
RUBEL et BERNSTEIN. Fabrication de l'aluminium, 706.
RUD. RÜTGERS CHEMISCHE FABRIK FÜR THEERPRODUCTE. Fabrication d'éther oxalique du p. crésol et séparation des m. et p. crésols, 412.

S

SAINT-MARTIN. Appareil pour mûrissement et amélioration des liquides fermentés alcooliques et oléagineux par l'oxygène, l'azote ou l'acide carbonique liquides, 707.
SALTAZ. Epuration des gaz, 138.
SANDBERG. Fabrication d'un succédané inodore du suif à partir de l'huile de poisson, 414.
SAUNDERS. Fabrication d'un absorbant minéral, 707.
SAVY et JEANJEAN. Appareil assurant la circulation automatique des lessives et leur contact intime avec les matières grasses dans les cuves à savon, 252.
SCAMMEL et MUSKETT. Solidification et épaississement des huiles, 572.
SCHACHTEBECK. Augmentation de la stabilité des explosifs de sûreté contenant des mélanges hygroscopiques, 638.
SCHLOESING. Application de l'anhydride sulfureux liquide au traitement des boissons fermentées, moûts, etc..., 30.
SCHULTE. Obtention du zinc par réduction, 476.
SCHULTE-STEINBERG. Fabrication de farine Thomas, 380.
SCHÜTZ. Fabrication d'acide carbonique par voie d'absorption, 743. V. aussi Luhmann.
SÉE. Appareil pour extraire les huiles et analogues, 254.
SEESER. Fabrication de linoleum et similaires, 779 (2 art.).
SEIBERT et TEMPEL. Procédé et appareil pour la fabrication simultanée de liquide blanchissant et de liqueur d'alcali caustique par électrolyse, 671.
SELLIER. Observations sur le phosphate ammoniaco-magnésien, 77. — Compte rendu du 30e Congrès de l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie, 289. — Sur le dosage de l'ammoniaque dans les végétaux, en particulier dans la betterave et les produits de sucrerie et de distillerie, 326; 347; 366.
SENDERENS. Fabrication de l'aniline et alcalis analogues, 348; 572.
SEYEWETZ (V. Lumière, A. et L.).
SHERARD COWPER COWLES & Ce LIMITED. Dépôts métalliques, 412.
SIMON. Appareil pour déterminer l'extrait, le mouillage, l'écrémage du lait et permettant d'opérer une analyse complète, 704.
SINETY de SIGOYER. Extraction de saccharose des jus sucrés, 30.
SINGER et PAULI. Extraction de la paraffine, des huiles et hydrocarbures d'origine minérale, séparation et extraction des produits oxydés dans la fabrication des huiles de graissage, 743.
SOCIÉTÉ PAR ACTIONS « PROMÉTHÉE ». Nouvel explosif, 254.
SOCIÉTÉ AMERICAN BY PRODUCTS COMPANY. Extraction de colorant des gousses de cotonnier et nouveau produit obtenu, 102. — Préparation d'huiles appropriées à la sulfonation, 102.
SOCIÉTÉ ANONYME DYNAMITE NOBEL. Explosif succédané du fulminate de mercure, 638.
SOCIÉTÉ ANONYME FABRIQUE BALOISE DE PRODUITS CHIMIQUES. Production de colorants du groupe des phtaléines, 446.
SOCIÉTÉ ANONYME FABRIQUE DE PLAQUES SÈCHES SCHLEUSSNER (Dr CH.). Fabrication d'un renforçateur photographique stable sous forme solide, 671.
SOCIÉTÉ ANONYME DE L'INDUSTRIE VERRIÈRE ET DE SES DÉRIVÉS. Fabrication du verre par l'électricité, 28.
SOCIÉTÉ ANONYME DES MANUFACTURES DE GLACES ET PRODUITS CHIMIQUES DE ST-GOBAIN, CHAUNY, CIREY. Fabrication de verre décoré nuances, pailleté, etc., 134.
SOCIÉTÉ ANONYME DES MANUFACTURES DE MATIÈRES COLORANTES, ANCIENNE : L. DURAND, HUGUENIN & Ce. Préparation de nouvelles matières colorantes, 542.
SOCIÉTÉ ANONYME DE L'OXHYDRIQUE FRANÇAISE. Procédé de soudage au gaz oxhydrique, 64. — Perfectionnements aux électrolyseurs, 66. — Perfectionnements aux fers à souder, 570, et aux chalumeaux à gaz oxhydrique, 779.
SOCIÉTÉ ANONYME DES PLAQUES ET PAPIERS PHOTOGRAPHIQUES A. LUMIÈRE ET SES FILS. Application des sels de plomb et des divers acides thioniques à la préparation des virages et fixages combinés, 30. — Préparation d'un mélange en poudre susceptible de donner par traitement à l'eau de l'acide hydrosulfureux ou ses sels, 412. — Emploi photographique du persulfate d'ammoniaque neutre ou alcalin comme éliminateur d'hyposulfite, 574.
SOCIÉTÉ ANONYME DES PRODUITS FRIED. BAYER & Ce. Production de produits substitués des colorants soufrés, 66. — Préparation de dérivés azotés de l'anthraquinone, 156 ; 222 ; 508. — Préparation de papiers et plaques photographiques, 190. — Perfectionnement dans le développement photographique, 286; 574. — Préparation de poudres nouvelles à produire la lumière artificielle pour photographie, 286 (2 art.).—Préparation de nouveaux dérivés de la cellulose, 316. — Préparation de compositions similaires au celluloïd et des films photographiques, 316. — Production de nouveaux colorants de la série de l'acridine, 636. — Fabrication de plaques et films photographiques, 638. — Préparation de nouveaux colorants et de produits intermédiaires, 671.— Obtention de nuances noires solides sur laine, 779. — Production de nouveaux colorants monazoïques, 779.
SOCIÉTÉ ANONYME DES PRODUITS PHOTOGRAPHIQUES (M. Y.) Sensitomètre, 190.
SOCIÉTÉ ANONYME DE LA TANNERIE NORMALE. Procédé de tannage rapide, 254.
SOCIÉTÉ BRITISH CYANIDES Ce Ld. Cyanures alcalins, 66.
SOCIÉTÉ BUSS (Dr) et Ce. Fabrication de papiers et plaques photographiques au moyen de caséine, 138.
SOCIÉTÉ DES CARBURES MÉTALLIQUES. Préparation de carbure de calcium dénaturé en vue d'application agricole, 668.
SOCIÉTÉ CHIMIQUE DES USINES DU RHONE. Production d'impression d'indigo, 220.
SOCIÉTÉ ÉLECTROMÉTALLURGIQUE FRANÇAISE. Four électrique à électrode coulante, 508.
SOCIÉTÉ EMMANUEL KHUNER & SOHN. Epuration de substances grasses, 380.
SOCIÉTÉ DES ÉTABLISSEMENTS POULENC FRÈRES ET M. MESLANS. Fabrication d'aciers coulés sans soufflures, 284. — Alliages de métaux avec l'aluminium, le fer et le cuivre, 284.
SOCIÉTÉ FARBENFABRIKEN vorm. FRIED. BAYER & Ce. Impression à l'aide de colorants soufrés, 136. — Procédé de réserve sur les tissus teints aux colorants sulfurés, 348.
SOCIÉTÉ FRANÇAISE DE CONSTRUCTIONS MÉCANIQUES. Fabrication de l'ammoniaque, 28.
SOCIÉTÉ GÉNÉRALE POUR LA FABRICATION DE LA DYNAMITE. Explosifs à base de nitroglycérine et de métaux divisés, 380.
SOCIÉTÉ GOUTHIÈRE LAURENT & Cie. Fabrication de l'eau oxygénée, 671.
SOCIÉTÉ HEINE & Ce. Extraction de la matière odorante des fleurs d'oranger, 66. — Procédé pour l'utilisation des fleurs macérées ou enfleurées, 190.
SOCIÉTÉ POUR L'INDUSTRIE CHIMIQUE A BALE. Préparation de colorants substantifs, 572. — Fabrication de colorants jaune orange basiques, 572 (4 art.). — Transformation des indophénols en dérivés soufrés teignant le coton non mordancé en bleu noir et noir, 636. — Production de dérivés soufrés des indophénols à l'état pur, 638.— Production de nouveaux acides nitroalphylacydylamidonaphtolsulfoniques et de colorants azoïques qui en dérivent, 671.
SOCIÉTÉ JAY (S.) & Ce. Fabrication industrielle de l'alcool par synthèse, 671.
SOCIÉTÉ JOHN BENNET LAVES & Ce Ld. V. Berry.
SOCIÉTÉ KUNHEIM & Cie. Dispositif de sûreté pour récipients de gaz liquéfiés, 102.
SOCIÉTÉ LEATHER PATENTS Ld. Epilage des peaux et cuirs, 66.

Digitized by Google

SOCIÉTÉ LA MÉTALLURGIE NOUVELLE et M. GIN. Traitement des minerais sulfurés, 570.
SOCIÉTÉ OEHLER (K.). Préparation de sulfate de sodium et de gaz chlorhydrique concentré, 478.
SOCIÉTÉ OZON-MAATSCHAPPIJ SYSTEEM A. VOSMAER. Appareil pour mélanger les gaz et les liquides, 316.
SOCIÉTÉ PELTZER & FILS. Appareil de vaporisage pour le traitement des tissus, 380.
SOCIÉTÉ DES PRODUITS AMYLACÉS. Fabrication de l'amidon de riz, 284.
SOCIÉTÉ ROESCH & Cᵉ. Appareil à teindre la fibre textile, 412.
SOCIÉTÉ SEPTOFORMA. Fabrication d'une préparation de dioxynaphylméthane soluble, 742.
SOCIÉTÉ SCHUTZ ET DALMANN. Production de quinate d'urée, 28.
SOCIÉTÉ SIMONETON FRÈRES. Filtration, 636.
SOCIÉTÉ SOLVAY & Cᵉ. Fabrication mécanique de cristaux de soude en blocs, 412.
SOCIÉTÉ THE BRITISH CYANIDES Cᵉ Lᵈ. Traitement du gaz de houille pour la fabrication de sulfocyanures. 508.
SOCIÉTÉ THE SMETHURST FURNACE AND ORE TREATMENT SYNDICATE Lᵈ. Concentrateur pour minerais, 100.
SOCIÉTÉ TIBERHIEN (Ch.) & FILS. Traitement des eaux vannes et extraction des graisses y contenues, 186.
SOCIÉTÉ WEDEKIND (R.). Préparation de flavopurpurine et dérivés, 136.
SOCIÉTÉ SOUTH WESTERN RUBBER Cᵉ Lᵈ. Traitement du caoutchouc brut, 190.
SPILLERIN-SPITZER. Epuration des liqueurs sucrées par dialyse, 446.
STASSANO. Four électrique tournant pour la réduction des minerais et l'affinage des métaux, 570.
STEAD. Appareil pour traiter l'acier en fusion pour éviter certaines agrégations moléculaires dans diverses régions de la masse, 220.
STINVILLE. Fabrication d'acide sulfurique par les chambres de plomb, 742.
STÜHLER. V. Malmendier.
STURM. Préparation des nitrites par réduction des nitrates par les métaux en poudre, 670.
SUDRE. Fabrication d'un blanc de plomb remplaçant la céruse, 412.
SUTTER-COLLIN. Fabrication de lait condensé exempt de germes, 380.
SZTERKHERS (E.). Dosage industriel du nitrite de soude, 32. — Nouveau procédé de dosage volumétrique, 101.

T

TARAUD, MATHIEU & LASNE. Extraction du cobalt des pyrites grillées ayant servi à la fabrication de l'acide sulfurique, 706.
TAYLOR. Fours électriques et leur emploi à la fabrication des produits chimiques, 316. — Appareil pour la production des gaz de gazogènes, 350.
TEDESCO. Décoloration des huiles végétales employées en peinture, 478.
TERRIER. Enregistrement photographique des indications des lampes grisoumètres, 100.
THE AMPERE ELECTROCHEMICAL Cᵉ. Fabrication du camphre, 508.
THE BLAST FURNACE POWER SYNDICATE Lᵈ. Appareil pour refroidir et épurer le gaz des hauts fourneaux, 28.
THE CLAYTON ANILIN Cᵉ. Procédé d'enlevage blanc et coloré sur la fibre teintée en rouge de p-nitraniline ou colorants analogues, 28.
THE ELECTRICAL COPPER Cᵉ Lᵈ. Traitement des métaux par électrolyse, 284.
THE INTERNATIONAL CHEMICAL Cᵉ. Fabrication d'une composition de sulfate de baryum et d'hydrate de zinc utilisable comme colorant, 156.
THE MANGANO-ELECTRIC PROCESS Lᵈ et LEGRAND (M.). Epuration des liquides alcooliques par les permanganates, 30.
THEULIER (E.). Etat actuel de nos connaissances sur les essences d'oranges et de mandarines, 99. — Sur l'essence de fleurs d'oranger douce ou Néroli de Portugal, 140. — Etude sur l'essence de verveine de Grasse, 324.
THIÉBAULT. V. Beltzer.
THIELE, FINKE, PARKER. Raffinage des huiles minérales brutes et de leurs sous-produits distillés, 66.
THOMAS. V. Izart.
TIEMANN. Transformation de produits de la série du citral en parfums, 572.
TIRMANN. Machine pour fondre les douilles de fusées, 66.
TIXIER. Procédé pour produire l'iode à l'état naissant au moment de son utilisation, 222.
TOBELMANN. Appareil pour empêcher le roulement du papier revêtu d'un enduit sur une de ses faces, 348.
TOURASSE. V. Boero.
TOURLONNIAS. Extraction de l'or, 412.
TRUCHOT (P.). Etat actuel de nos connaissances sur le vanadium, 402.
TRUCHOT et AGRON. Appareil pour le traitement des liquides fermentés pour leur enlever leur mauvais goût, 478.

V

VARALDI (R.). Le Neroli et la récolte actuelle, 262.
VARIOT. Fabrication de produits d'affûtage et de polissage, 102.
VAUCAMPS. Photographie et impression en couleurs, 350.
VEREIN CHEMISCHER FABRIKEN IN MANNHEIM. Appareil de contact pour la fabrication d'anhydride sulfurique, 743.
VEREINIGTE GUMMIWAREN FABRIKEN HARBURG WIEN vormals MEINER J.-N. REITHOFFER. Fabrication d'éponges en caoutchouc, 136.
VEREINIGTE KUNSTSEIDE FABRIKEN. Fabrication de fils de soie, de rubans et de crins artificiels, 348. — Préparation de dissolutions alcalines de viscose, 743. — Obtention de solution d'alcali-cellulose hydratée stable et précipitable pour l'emploi industriel, 743.
VIDAL. Préparation de dérivés métalliques nitrosés des phénols, 188. — Préparation des dérivés dinitrés des crésols, phénols, etc., 188. — Préparation d'un oxyde de fer utilisable pour la peinture à l'huile dont la nuance varie du rouge au brun foncé, 188.
VINCENT. Appareils pour la production des sels en blocs, 779.
VINET. V. Rain.
VOGEL (Dᵉ J.-H.). Le carbure de calcium en agriculture, 124.
VOLKER. Fabrication de papiers peints en relief pouvant être lavés, 188

W

WACKERNIE. Epuration des jus sucrés, 743.
WALTHER. Procédé de récupération d'acides organiques, hydrates de carbone, etc., 102.
WEBB et la SOCIÉTÉ WEBB'S PATENTS Lᵈ. Concentrateur d'acide sulfurique, 252.
WEBER et CAIRNS. Fabrication de mélange de caoutchouc avec des colloïdes organiques, 136.
WEGELIN. Fabrication de noir de fumée à l'aide de goudron, etc., 572.
WEISBERG. Epuration et décoloration rationnelles des jus sucrés de betteraves et de canne, 446.
WEISS. Impression indélébile au moyen de couleurs sulfurées sur tissus de coton, 412.
WENCELIUS (A.). Notes pratiques pour l'analyse industrielle complète des gaz de hauts fourneaux et gazogènes, 13.
WENMACHERS. Procédé et appareil pour la fabrication de l'acide sulfurique sans chambres de plomb, 28.
WESELL. Affinage du zinc, 412.
WESTFALISCH-ANHALTISCHE SPRENGSTOFF AKTIEN GESELLSCHAFT. Fabrication de dynamites inoffensives au grisou, 284.
WESTINGHOUSE. Traitement des minerais de cuivre, 476.
WINKLER. Fabrication de la soude finie, 570.
WINTER (J.). Du volume en urologie, 169.
WUNSCH, SOCIÉTÉ HERKOMMER et BANGERTER et OESINGER A. & Cᵉ. Préparation d'un extrait de chrome pour tannage, 190.

Z

ZANNER. Fabrication d'acide sulfurique concentré, 188.
ZUHL. Préparation d'une préparation similaire au celluloïd, 542.

Digitized by Google

TABLE ALPHABÉTIQUE GÉNÉRALE PAR ORDRE DE MATIÈRES

A

ACÉTATES. Fabrication des, 29.
ACÉTIQUE (acide). Fabrication, 29; 508.
ACÉTIQUE (anhydride). Fabrication, 220.
ACÉTONE. Fabrication, 30; 220.
ACÉTYLE (chlorure). Fabrication, 220.
ACÉTYLÈNE. Application à l'éclairage par incandescence, 84. — Sa carburation pour incandescence, 84. — La question des becs pour acétylène, 162. — Chronique de l', 248. — Produit pour épuration de, 254. — Nouvelle application, 634.
ACIER. Fonte et recuit de l', 134. — Préparation d'acier au cobalt, 188. — Traitement pour éviter ou détruire les agrégations de la masse, 220. — Acier coulé sans soufflures, 284.
ACRIDINIUM. Nouvelles combinaisons de, 252.
ADRÉNALINE. Propriétés chimiques et réactions, 295.
AIR. Procédé de compression de l', 242. — Analyse de l'air d'une mine, 662. — Fabrication d'air liquide, 671.
ALCALIS. Fabrication des, 66.
ALCOOL. Mesure de sa résistance électrique, 106.— Note sur l'alcool synthétique, 289. — Eclairage par l'alcool, 289. — Dénaturation de l', 30. — Son extraction des matières fécales, 158. — Fabrication synthétique industrielle, 671. — Fabrication de l'alcool en partant des végétaux inférieurs, 779.
ALCOOL DÉNATURÉ. Fabrication, 220.
ALIMENTS. Extraction de la matière phosphoorganique des aliments végétaux, 478.
ALUMINIUM. Procédé pour en accroître les propriétés physiques, 284. — Fabrication, 707; 778.
ALUMINIUM (alliages). Fabrication, 100; 220; 284.
ALUMINIUM (oxyde). Fabrication à l'état pur, 444.
ALUMINIUM (sulfate). Préparation, 156.
ALUNS. Traitement des aluns et séparation de leurs composants, 66. — Etude de leur réaction acide, 406. — Influence de l'acidité des aluns sur la solubilité de la gélatine, 407.
AMIDON. Fabrication d'amidon de riz, 286.— Fabrication d'amidon soluble, 671.
AMMONIAQUE. Dosage dans les produits végétaux, 326; 347; 366. — Fabrication, 28.
AMMONIUM (persulfate). Emploi en photographie, 574.
AMMONIUM (phosphate de magnésium et de). Observations sur, 77.
AMORCES. Combinaison pour capsule d', 254.
ANTHRANILIQUE (acide). Fabrication, 446.
ANTHRANILIQUE (acide formylméthyl). Fabrication, 348.
ANTHRANILIQUE (acide méthyl). Fabrication de ses éthers, 638.
ANTHRAQUINONE. Préparation de dérivés azotés de l', 156; 222; 508.
ANTIMOINE (minerais). Traitement, 412; 508; 570.
ANTIMOINE (oxyde blanc). Fabrication, 508.
APPAREILS. A. pour refroidir et épurer les gaz de hauts fourneaux, 28. — A. centrifuge pour épuration et séparation de gaz, 28. — A. à régler les couteaux de diffusion, 30. — A. pour la désintégration et la déshydratation des rognures de betteraves lessivées, 30.— A. pour défécation des liquides, 30. — A. portatif inhalateur d'oxygène, 30. — A. élévateur de liquide, 102. — A. de sûreté pour gaz liquéfiés, 102. — A. portatif pour préparer les gaz, 102. — A. pour filtrer les huiles, 102. — A. rotatif pour production de décharges électriques diffuses, 134. — A. pour clarifier les liquides, 106. — A. pour épuration de flegmes, etc., 138. — A. pour nettoyer les boyaux, 138. — A. pour séparation, extraction, récupération des éléments d'un mélange gazeux, 220. — A. pour teindre et dégraisser le fil en cannette, 252. — A. pour concentrer l'acide sulfurique, 252. — A. assurant la circulation de la soude dans les cuves à savons, 252. — A. pour charger les cornues à gaz, 254. — A. pour stériliser les eaux d'égout, 284. — A. pour rectification continue des alcools, 284; 318. — A. respiratoire, 286. — A. pour mélanger les gaz et les liquides, 316. — A. d'éclairage et chauffage par l'acétone, 318. — A. pour travail des laines, 348. — A. de vaporisage des tissus, 380. — A. pour teindre des textiles, 412. — A. pour traiter les vins, eaux-de-vie, etc., par les gaz, 478. — A. pour aérer et agiter les liquides, 444. — A. thermoélectrique pour mesure des températures, 508. — A. pour dessécher les matières humides, 510. — A. pour purifier l'air, 510. — A. à raréfier et conserver les gaz, 570. — A. pour production et insufflation d'oxygène, 574. — A. pour la fabrication d'anhydride sulfurique, 636; 707. — A. pour faire le vide, 670. — A. pour la fabrication de sulfate d'ammoniaque, 671. — A. pour liquéfier l'air et en séparer les éléments gazeux, 671; 707. — Producteur d'ozone, 671. — A. pour analyse du lait, 704. — A. pour prendre des échantillons de gaz, 706.
APPRÊT. Nouvel, 64.
ARGENT. Production en 1900, 56.
ARSENIC. Enquête sur la méthode d'essai de l', 504. — Les accidents dus à, 664.
ARTS CHIMIQUES. A l'Exposition de 1900, 425; 449.
AURAMINES ALCOYLÉES. Leur fabrication, 318.
AZOTITES. Leur fabrication par réduction des azotates, 670.
AZOTIQUE (acide). Fabrication, 412; 779.

B

BACS. De carbonatation, 220.
BARYUM. Sa fabrication, 188.
BARYUM (carbure). Préparation à l'aide de déchets de défécation des mélasses, 30. — Fabrication, 316.
BARYUM (oxyde). Fabrication, 188.
BENZOLS. Leur fabrication, 156.
BETTERAVES. Etat actuel de leur industrie, 129; 156. Achat, réception et conservation des, 130. — Extraction du jus, 131. — Statistique de la production du sucre de, 156.— Dosage de l'ammoniaque dans les, 326; 347; 366. Traitement industriel des, 138.
BEURRE. Réglementation des expertises et la répression des fraudes dans le commerce des, 263. — Fabrication de beurre artificiel, 102. — Raffinage des, 444.
BITUME. Gisements à Madagascar, 566.
BOIS. Etat actuel de l'industrie de la carbonisation du bois en France, 25. — Traitement électrique des bois verts, 414. — Imprégnation et teinture des, 478.
BOUGIES. L'industrie russe des, 201.
BOURGON. Préparation d'alcool à l'aide du, 98.
BROME. Action des décharges oscillantes de Tesla sur, 253.
BULLIER (brevet). Décret établissant la propriété du, 162, 218.
BUTYLIQUE (alcool trichloro). Préparation, propriétés, 296.

C

CALCIUM. Fabrication du, 188.
CALCIUM (carbure). Etude de son pouvoir réducteur, 31. — Emploi agricole, 124; 668.
CAMPHÈNE. Fabrication du camphène exempt de chlore, 670 (3 art.).
CAMPHRE. Fabrication du, 508.
CAOUTCHOUC. Régénération de vieux, 30 (2 art.); 350; 510. — Fabrication en feuilles minces, 66. — Son extraction des lianes sèches, 94. — Production africaine, 126. — Extraction, 136. — Fabrication d'éponges de caoutchouc, 136. — Purification, 190. — Fabrication de tuyaux de, 190.
CARBONATES (per). Leur étude, 81.
CARBONIQUE (acide). Nature des dépôts des conduites, 290. — Extraction de l', 102; 220. — Utilisation de l'acide perdu dans les fabrications industrielles, 380.
CASÉINE (phosphate). Fabrication, 188 (2 art.).
CASÉINES. Obtention des C. à partir des graines végétales, 636.
CATALASE. Etude de cette diastase. — Préparation, propriétés, 182. — Action des acides et des bases, 194. — Son rôle physiologique, 198.
CELLULOÏD. Fabrication de simili, 316; 444; 542.— Pour le rendre incombustible, 444; 707.

Digitized by Google

CELLULOSE. Ses combinaisons acétylées, 252. — Préparation de nouveaux dérivés de la, 316. — Transformation en glucose et dérivés, 446. — Procédé pour l'acétyler, 570.
CHALUMEAUX. Perfectionnements aux, 444; 670. — C. oxy-acétylénique, 670. — C. à gaz oxhydrique, 679.
CHAMBRE. Pour distillation de soufre, 156.
CHARBON. Production mondiale du, 58. — Sa fusion, 540.
CHATAIGNIER (extrait). Sa recherche dans celui de chêne, 339.
CHAUX (chlorure). Epuration, 156.
CHÊNE (extrait). Recherche et dosage de celui de châtaignier dans, 339.
CHIMIE. Son enseignement à Berlin, 141, et en France, 463.
CHIMISTES. Analystes suisses. — Assemblée annuelle, 421.
CHLORATES. Fabrication électrolytique des, 444 (2 art.).
CHLORATES (per). Fabrication électrolytique des, 444 (2 art.).
CHLORE. Fabrication électrolytique du, 222.
CHLORHYDRIQUE (acide). Fabrication, 478; 707.
CHLOROFORME. Fabrication, 30.
CHLORURES. Electrolyse des chlorures alcalins, 636.
CHROME. Métallurgie du, 66.
CIDRE. La fermentation du, 278. — La sulfifermentation, 281.
CIMENT. Fabrication, 252. — Production et commerce mexicains du, 774.
CITRAL. Transformation de produits du genre C. et leur application à la parfumerie, 572.
CLASSEUR UNIVERSEL. Pour enrichissement de minerais, 100.
COBALT. Sa séparation d'avec le nickel, 179. — Son industrie aux États-Unis en 1901, 700.
COKE. Extinction, 350.
COLLE. Fabrication, 222.
COMMERCE. De la France, 1900-1902, 154; 442; 562; 694; 774. — C. de la France avec la province de Cagliari, 442.
COMPOSÉS NITREUX AROMATIQUES. Leur réduction, 28.
COMPOSITIONS. Fulminantes, 478.
CONCENTRATEUR. De minerais, 100.
CONCOURS. Pour le prix de H. Schneider, 402.
CONCURRENCE DÉLOYALE. Note, 396.
CONGRÈS. De l'Association des chimistes de sucrerie et de distillerie, 289. — C. International de Chimie appliquée, 626.
CONSERVES ALIMENTAIRES. Recherches sur les causes d'intoxication dues aux, 46.
CORNU (M.-A.). Notice biographique, 242.
CORNUE. Pour sublimation de soufre, 222. — Dispositif pour le service des cornues à gaz, 380. — Perfectionnements aux C. à gaz, 707.
CORRESPONDANCE. Entre Berzélius et Wœhler, 241.
COTON. Procédé pour le rendre ininflammable, 252. — Préparation de C. hydrophile, 638. — Recette indienne, 1901-1902, 664.
COTONNIER. Extraction et emploi de la matière colorante du, 102.
COULEURS. Blanches au sulfate de plomb, 295. — C. pour impression des tissus, 316. — C. à l'huile à employer par frottement, 478.
CRÉSOL (p.). Préparation de son éther oxalique, 412.
CRÉSOLS. Séparation des m. et p. C, 412.
CREUSOT. Visite au, 272.
CRISTALLISATION. En sucrerie, 137. — Procédé de cristallisation, 636.
CUIR. Coloration du, 30; 574; 707. — Cuir artificiel dit « du Japon », 138.
CUIVRE. Son industrie dans le Caucase, 434. — Production en 1902, 776.
CUIVRE (chlorure). Préparation du sel minimum, 233.
CUIVRE (minerais). Traitement des, 476; 706.
CUVE. Pour photographie, 286.
CYANHYDRIQUE (acide). Préparation, 188. — Antidote de, 434.
CYANOGÈNE. Son extraction du gaz, 380; 636.
CYANURES. Leur préparation dans la fabrication du gaz, 346; 384. — Fabrication des, 66.
CYANURES (sulfo). Fabrication, 508.

D

DÉRIVÉS INDOXYLÉS. Préparation au moyen de glycines aromatiques, 28 (2 art.).
DÉTENDEUR. Pour gaz sous pression, 570.
DEUTSCHE BUNSEN GESELLSCHAFT für angewandte physikalische Chemie, 251.
DÉVELOPPEMENT. Etude du, 286.
DEXTRINE. Fabrication à l'aide de végétaux inférieurs, 779.
DISPENSAIRE ANTITUBERCULEUX. De Lille, 8.
DOUANE. Réforme en, 10.
DYNAMITE. Fabrication d'une D. inoffensive au grisou, 284.

E

EAU. Mesure de la résistance électrique, 106. — Sa stérilisation par l'ozone, 253.
EAU OXYGÉNÉE. Fabrication, 671.
EAUX VANNES. Leur traitement pour extraction des matières grasses, 186.
ÉCAILLE. Préparation de produit artificiel imitant l', 348; 412
ÉCLAIRAGE. Nouveau produit pour, 446.
ÉCOLE. De physique et chimie industrielles de la Ville de Paris, 113. — E. des Arts et Métiers de Paris, 339.
ÉGOUT. Extraction des gaz délétères, 100.
ÉLECTRIQUES (doubles couches). Note sur les, 254.
ÉLECTROCHIMIE. Les théories modernes de, 104; 121.
ÉLECTRODES. Propriétés chimiques des E. normales, 252. — Mesure de polarisation des, 252. — Cuisson des, 348. — E. en carbures pour lampes, 380 (2 art.).
ÉLECTROLYSEUR. Perfectionnements, 66; 220. — E. pour l'extraction des métaux plus légers que l'électrolyte, 572.
ÉLECTRONS. Note sur les, 253.
ELLAGIQUE (acide). Son extraction, 66.
ENGRAIS. Fabrication d'un, 100. — Emploi des corps azotés comme, 570.
ENLEVAGE. Sur fibre teintée en rouge de p.-nitraniline ou analogue, 28.
ENSEIGNEMENT AGRICOLE. Colonial, 658.
ÉPONGES. De caoutchouc, leur fabrication, 136.
ÉTOFFES. Décoration des, 188. — Nettoyage des taches de rouille, 252.
EXPLOSIFS. Fabrication de nouveaux, 254; 380; 510; 638.
EXTRACTEUR. Pour gaz de houille, 707.
EXTRAITS TANNANTS. Purification et décoloration, 30; 510. — Préparation, 158; 671.

F

FARINE THOMAS. Fabrication, 380.
FER. Electrométallurgie par double haut fourneau, 64; et par triple haut fourneau, 130.
FER A SOUDER. Perfectionnements, 570.
FERRO-SILICIUM. Etat actuel de nos connaissances sur les, 244; 318; 334; 351. — Rôle et usages des, 244. — Préparation, 244. — Propriétés, 246. — Constituants des, 246. — Leur analyse, 247.
FIBRES ANIMALES. Procédé pour diminuer leur affinité pour la teinture, 540.
FILTRATION. Procédé de, 636.
FLEURS. Emploi de fleurs macérées ou enfleurées, 190.
FONTE. Analyse de la fonte, 274. — Production aux Etats-Unis, 438.
FOUR. Pour fabrication de briquettes de minerais, 64. — F. pour fusion de minerais, 66. — F. à coke, 318.
FOURS ÉLECTRIQUES. Nouveaux, 102; 253; 316; 508; 779. — F. E. pour électrométallurgie du fer et acier, 476. — F. E. tournant pour réduction de minerais et affinage de métaux, 570.
FRAISANS. Visite à l'usine de, 270.
FULMINATES. Dits de sûreté, 136.

G

GALALITH. Fabrication, 707.
GALLIQUE (acide). Fabrication, 102.

Digitized by Google

GAZ. Analyse industrielle complète des gaz de hauts fourneaux et de gazogènes, 13. — Nettoyage des gaz de hauts fourneaux, 64. — Séparation des gaz par la centrifugeuse, 102. — Production de gaz non explosif pour destruction des rongeurs, 134. — Transport des gaz comprimés, 506.

GAZ D'ÉCLAIRAGE. Son industrie et la fabrication des cyanures, 340; 384. — Formation de composés cyanés dans la fabrication du, 341. — Epuration, 138. — Séparation de l'acide cyanhydrique, 707.

GAZOGÈNES. Nouveau, 316; 360. — G. pour acétylène, 638.

GLUTEN. Procédé de dessiccation du, 779.

GLYCÉRINE. Industrie russe de la, 201. — Récupération, 478.

GOUDRON. Emplois, 30.

GRAINES OLÉAGINEUSES. Industrie russe des, 199.

GRÈS. Etat actuel de l'industrie du, 2. — Histoire du grès naturel, 2. — Le travail du grès dans le Beauvaisis et le Nassau, 4. — Grès divers, 9.

GULDBERG. Note biographique, 94.

GUTTA-PERCHA. Extraction, 30.

GYPSE. Ses deux hydrates, 253.

H

HEILMANN-DUCOMMUN. Visites aux usines, 276.

HÉMATÉINE. Fabrication industrielle, 572.

HEPTINE. Préparation d'acides à l'aide de, 446.

HOFFMANN (A. W.). Vie de, 276.

HOUILLE. Production en 1900, 148. — Congrès de la houille blanche, 530.

HUILE DE COCO. Epuration, 158.

HUILE DE PALME. Préparation, 102.

HUILES. Industrie russe des, 198. — Raffinage des huiles minérales, 66; 158. — Raffinage des huiles végétales, 168. Extraction des, 254. — Décoloration des huiles végétales, 478. — Procédé pour épaissir les huiles, 572.

HYDROCARBURES. Purification des H. liquides et les rendre non explosibles, 136. — Procédé pour augmenter la puissance explosive et calorifique des, 284.

HYDROXYLAMINE. Préparation électrolytique, 542; 707.

I

ICHTHYOL. Note sur, 436.

IMPRESSION. Obtention de dessins mats ou brillants sur tissus, 100. — I. à l'aide de colorants sulfurés, 136; 412; 570; 670. — I. à l'indigo, 220. — I. poudre d'or et argent, 348. — I. sur fibres végétales, 380.

INDIGO. Source d', 98. — Purification de l', 102. — Préparation de dérivés halogénés de l', 156; 636; 707; 779. — Production d'indigo sec, 446; 707. — Préparation de bains d', 510. — Réduction de, 572

INDOL. Sa production et celle de ses dérivés, 707.

INDOXYLE. Fabrication, 348.

INFORMATIONS. 6; 44; 84; 112; 186; 212; 274; 340; 500; 628; 662; 768.

INSTITUT. De chimie appliquée de l'Université de Paris, 379.

IODE. Préparation à l'état naissant, 222.

IODOFORME. Fabrication, 30.

IONISATION. Note sur l'isomérie d', 252.

J

JACQUEMASE. Etude de la, 289.

JUS SUCRÉS. Epuration, 30 (2 art); 133; 190; 252; 350; 446; 510. — Sulfitation des, 252. — Leur concentration, 290. — Extraction, 478.

L

LABORATOIRE portatif, 478.

LACTIQUE (acide). Obtention de, 136. — Préparation à l'aide des graisses végétales, 636.

LACTOSCOPE. Nouveau, 348.

LAINE. Lavage des laines, 64; 134; 252. — Le commerce des laines, 442. — Obtention de noir solide sur, 779.

LAINE MÉTALLIQUE. Note sur, 255.

LAIT. Fabrication de lait condensé, 380. — Examen optique du lait, 540. — Procédé nouveau d'examen du, 704.

LAMPE GRISOUMÈTRE. Enregistrement photographique de leurs indications, 100.

LAQUE DE MADAGASCAR. Etude de la, 96.

LAQUES. Préparation de L. orangées, 156. — Préparation de L. au moyen de colorants monazoïques, 284. — Production de L. rouges à reflets jaunes, 572.

LEUCITE. Traitement de la, 156.

LEVURE. Extraction du contenu des cellules de, 707.

LIÈGE. Production algérienne du, 404. — Débouché au Danemark, 568.

LINOLEUM. Fabrication, 779 (2 art.).

LIQUEURS. L'industrie française des L. : La Maison Marie Brizard et Roger, 370.

LIQUIDES. Clarification des, 414.

LOI. Sur les brevets d'invention, 306.

LOI D'OSTWALD. Sur les dissociations électriques, 108.

M

MACHINES. A fondre les douilles de fusée, 66. — M. pour teindre les textiles en écheveaux, 188. — M. pour étirer les tissus, 188. — M. pour mercerisage des tissus tendus, 316. — M. à défourner, 350.

MAGNÉSIUM (alliage de nickel et de). Préparation par électrolyse, 254.

MAGNÉSIUM (carbonate). Fabrication, 66.

MAGNÉSIUM (peroxyde). Fabrication, 444.

MAGNÉSIUM (phosphate d'ammonium et de). Observations sur, 77.

MANDARINES (essence). Etat de nos connaissances sur, 100.

MARGARINE. Fabrication de la, 102.

MARQUES DE FABRIQUE. Enregistrement international des, 312.

MATIÈRES COLORANTES. Préparation de M. C. teignant le coton non mordancé, 28; 30; 102; 274; 318 (2 art.); 707. — Préparation de M. C. à l'aide de la 4-chloro-2-anisidine, 66. — Préparation de M. C. de la série des acridines, 66; 158; 284; 572; 656 (2 art.). — Préparation de M. C. dérivées de l'anthraquinone, 66; 671. — Préparation de M. C. indigotiques, 136; 707. — Préparation de M. C. à l'aide de sulfate de baryum et d'hydrate de zinc, 156. — Préparation de M. C. à l'aide de l'acide acétyl-1:4-naphtylènediamine-7-sulfonique, 158. — Préparation de M. C. de la série du triphénylméthane, 190; 316. — M. C. bleues pour laine, 284; 414. — Préparation de M. C. bleues de la série de l'anthracène, 284; 348; 636 (2 art.). — M. C. bleues et vertes pour laine, 316. — M. C. noire pour coton, 414. — M. C. du groupe des phtaléines, 446. — Préparation de M. C. rouges, 508. — Préparation de M. C. basiques jaune orange, 572 (2 art.). — Préparation de produits de substitution de M. C. indigotiques, 671. — Fabrication de noir à base de noir de fumée, 779.

MATIÈRES COLORANTES AZOÏQUES. Fabrication de M. C. monazoïques oranges à rouges spéciales pour laques, 28. — Fabrication de M. C. A. pouvant être chromées sur fibre, 28; 446; 572. — Fabrication de M. C. disazoïques pour laines, 28. — Fabrication de M. C. A., 222; 542; 636; 671; 707; 779.

MATIÈRES COLORANTES SUBSTANTIVES. Production de M. C. S. noires, 284; 414; 572. — Préparation de M. C. S., 572. — Préparation de M. C. S. bleues, 707.

MATIÈRES COLORANTES SULFURÉES. Production de M. C. S. noires, 28; 30; 156; 779. — Préparation de M. C. S., 102; 188; 222; 348; 636 (2 art.). — Préparation de M. C. S. dérivées de nitrosotoluylènediamine, 446. — Production directe sur fibre, 572. — M. C. S. dérivées des indophénols, 636.

MATIÈRES FÉCALES. Extraction de l'alcool, 158.

MATIÈRES GRASSES. Leur industrie en Russie, 199. — Epuration des, 380.

MÈCHES DE LAMPE. En verre filé, 412.

MÉLANGEUR. D'air pour appareil à gaz, 286; 348.

MÉLASSES. Fermentation sans dénitrage des, 707.

MERCURE. Nouveaux gisements de, 58.

MERCURE (fulminate). Succédanés du, 638.

MÉTALLOGRAPHIE. Microscopique, 189; 225; 353. — Définition et origine, 189. — Technique préparatoire, 225. — Eclairage des préparations, 228. — Description des méthodes, 356. — Effet des basses températures sur, 365

MÉTALLURGIE. Production allemande en 1901, 120.

Digitized by Google

MÉTAUX. Dépôt électrolytique des, 66. — Extraction de métaux précieux, 100. — Traitement électrolytique des, 284. — Fabrication des métaux alcalins, 412. — Leur séparation des minerais sulfurés, 444. — Production américaine de M. rares, 538. — Production mondiale, 564. — Production d'oxydes de métaux alcalins, 636. — Fusion et affinage électrique, 766.

MÉTHYLÈNE. Fabrication, 28.

MINERAIS. Extraction au jet de sable, 64. — Enrichissement des, 100. — Traitement des minerais sulfurés, 570.

MINIUM. Analyse des, 101.

MISPICKEL. Nouveau traitement du, 706.

MOIS COLONIAL, 94.

MOTEURS A EXPLOSION. Perfectionnements, 570; 670.

MOUVEMENT INDUSTRIEL, 12; 56; 114; 146; 280; 306; 404; 470; 504; 536; 632; 694; 770.

MOUVEMENT UNIVERSITAIRE, 2; 38; 74; 146; 179; 210; 242; 338; 466; 530; 628; 658; 766.

N

NAPHTALINE. Utilisée pour chauffage et force motrice, 574; 633.

NAPHTOLS. Préparation des dérivés nitrosés des, 188.

NÉCROLOGIE. Thirion (Ch.), 6. — Maunoir (Ch.), 44. — Guldberg (C.-M.), 92. — Hermitte (H.), Chedevergue (Dr), Ziemssen (Dr), 112. — Ferroux (C.), 134. — Mesureur (J.), 212. — Cornu (M.-A.), 242. — Renou (E.), 244. — Filhol (H.), 274. — Trouvé (G.), Perrot (E.), 500. — Mourier (Ch.), 532. — Laroyenne, 662.

NICKEL. Séparation d'avec le cobalt, 179. — Son industrie aux États-Unis, en 1901, 700.

NICKEL (alliage de magnésium et). Préparation par électrolyse, 254.

NOIR DE FUMÉE. Fabrication du, 572.

NOMBRES DE TRANSPORT. Note sur les, 252.

NOMINATIONS, 4; 42; 110; 212; 274; 470; 493; 628; 660; 768.

N'TOMONO. Fabrication d'alcool à l'aide du, 98.

O

OCTINE. Préparation d'acides dérivés de, 446.

OR. Production de 1900, 56. — Production mondiale, 312. — Extraction, 412.

ORANGER (fleurs). Extraction des parfums de, 66.

ORANGES (essence). Etat actuel de nos connaissances sur 97. — Propriété de l'essence d'O. douces, 140. — Le néroli et la récolte actuelle de, 262.

OS. Etat actuel de l'industrie chimique dérivée des, 408. — Extraction de la graisse des, 411.

OXYDANTS. Fabrication, 66.

OXYDES (bi) ALCALINO-TERREUX. Préparation, 66 (2 art.).

OXYGÈNE. Fabrication de, 66; 316. — Générateur d'oxygène, 334. — Extraction au moyen de l'air liquide, 707.

OZONE. Son potentiel, 254.

P

PAPIER. Note sur le papier de sucre. 26. — Fabrication de la pâte de, 350. — Fabrication à l'aide de balle de blé, 406.

PAPIER PEINT. Fabrication, 188.

PAPIER PHOTOGRAPHIQUE. Elimination de l'hyposulfite des, 203; 235; 190. — Préparation à l'aide de caséine, 133.

PARASITES. Leur destruction par le carbure de calcium, 126.

PARFUMS. Préparation de P. synthétiques à l'aide du camphénilide d'acétone, 671.

PEAUX. Epilage des peaux, 66.

PELLICULES. Fabrication de pellicules en rouleaux, 138; 286 (2 art.); 638.

PÉTROLE Saponification, 158. — Régime français des, 308. — Application, 470 (2 art.). — Gisements de Madagascar, 566. — Transformation des hydrocarbures du pétrole en corps gras et savons, 671.

PHÉNOL. Préparation de dérivés métalliques nitrosés, 188.

PHÉNYLAMIDE ACÉTONITRILE. Fabrication, 102; 134.

PHÉNYLGLYCINE. Préparation, 220.

PHÉNYLGLYCINE-O-CARBONIQUE (acide). Préparation, 707.

PHÉNYLÈNE DIAMINE 1:3- (nitro-4). Production, 66.

PHOSPHATES NATURELS. Importations et exportations, 440.

PHOSPHITES (glycéro). Préparation, 102.

PHOSPHORIQUE (acide). Extraction des phosphates, 570. — Procédé pour solubiliser l'acide des phosphates, 634.

PHOTOGRAPHIE. Altération des épreuves positives imprimées sur papier au chlorocitrate d'argent virées et fixées simultanément, 313. — Les thionates de plomb en, 30. — Production d'éclairs en photographie, 30. — Préparation d'émulsion contenant l'or nécessaire au virage, 30. — Photographie en couleur, 350. — Le Congrès de, 374.

PHYSIQUE. Son enseignement au lycée, 658.

PIERRE. Pour filtrer inattaquable aux acides, 540.

PILE. Etalon de, 252. — Influence d'éléments étrangers sur, 252.

PLAQUES PHOTOGRAPHIQUES. Elimination de l'hyposulfite de soude, 203; 235. — Evaluation de leur sensibilité a la lumière, 216. — Préparation à la caséine, 138; 190; 638. — Leur développement à la lumière, 707.

PLATINE. Production dans l'Oural, 536.

PLOMB (acétate). Sa régénération des boues de sulfate, 284.

PLOMB (blanc de). Fabrication du, 412.

PLOMB (minerais). Traitement, 508.

PLOMB (thionates de). Application photographique, 30.

PLUIE ACIDE. Note sur la, 216.

PORCELAINE. Etude sur, 114.

POSTES VACANTS. 184; 212; 340.

POTASSIUM (chlorure). La résistance électrique du, 107.

POTASSIUM (percarbonate). Préparation et propriétés, 81.

POUDRE. Fabrication, 30. — P. pour produire l'éclair en photographie, 286.

PRODUITS pour la fabrication des couleurs et des encres, 30.

PROGRÈS (Le). Substance pour préparation de l'acétylène, 707.

PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE. Sa protection, 299; 305; 321; 504. — Législation au Nicaragua, 60.

PURPURINE (flavo). Préparation, 136.

PYRITE. Fonte et concentration de, 66. — Utilisation des résidus de, 316.

R

RAMIE. Décortication de la, 134.

RÉCIPIENTS. Ouverture de R. pour gaz liquéfiés, 66.

RÉDUCTION. Procédé de, 102.

RENFORÇATEUR photographique solide, 671.

RÉSERVE sous indigo avec blanchiment du fond réservé, 28. — R. blanche colorée sur soie, mi-soie ou coton, 220. — R. sur tissus teints aux colorants sulfurés, 348.

REVUE COLONIALE. Madagascar et Cochinchine, 342.

ROSE (essence). Production bulgare de, 60.

RUBANS. Impression de R. de laine peignée, 668.

RUBIS. Aggloméré, 779.

S

SACCHARINE Combinaison des ammoniaques composées avec, 670.

SALICYLIQUE (acide p. chloro). Préparation, 66.

SAVONS. Industrie des, 201.

SCHLUMBERGER. Visite à l'usine de M., 275.

SCORIES. Etat actuel de nos connaissances sur les S. de déphosphoration et leurs, 207.

SÉCHOIR automatique, 779.

SEL. Fabrication en bloc, 779.

SERBIE (mines de). Note sur, 130.

SILICIUM. Fabrication, 88.

SILICIURES. Préparation, 316.

SOCIÉTÉ BALOISE DE PRODUITS CHIMIQUES. Visite aux usines de, 277.

Digitized by Google

SOCIÉTÉ HELVÉTIQUE DES SCIENCES NATURELLES. Sa 87e réunion, 332.
SOCIÉTÉ DES PRODUITS CHIMIQUES (Sandoz). Visite aux usines de, 277.
SODIUM (azotite). Dosage industriel du, 32.
SODIUM (carbonate). Fabrication en bloc, 412. — Transformation du bicarbonate en carbonate neutre, 670.
SODIUM (chlorure). Extraction, 222.
SODIUM (hyposulfite). Analyse de, 291.
SODIUM (oxyde). Fabrication par l'électrolyse des sulfates, 220; 222. — Sa fabrication, 570; 779.
SODIUM (sulfate). Fabrication, 478.
SODIUM (sulfite). Analyse du, 257.
SOIE. Fabrication à l'aide de viscose, 100. — Production française en 1901, 696.
SON DU MEXIQUE. Note, 316.
SUCRE. Extraction, 30; 136; 414. — Epuration, 102. — Séparation du sucre des sirops de sucrerie, 574.
SUCRERIE. Son avenir, 161. — S. au Mexique, 770.
SUIF. Extraction de la matière grasse du, 102; 318. — Préparation d'un succédané du, 414.
SULFATES. Fabrication des, 707.
SULFURES Fabrication au four électrique des sulfures alcalins et alcalino-terreux, 542.
SULFUREUX (acide). Emploi pour traitement des boissons fermentées, 30.
SULFUREUX (acide hydro). Préparation d'un mélange pouvant au contact de l'eau produire l', 412.
SULFURIQUE (acide). Fabrication par le procédé de contact, 49; 79; 83. — Détermination de ses propriétés: Point de fusion et point spécifique, 65. — Chaleur spécifique, 67. — Chaleur de dissolution, 68. — Résistance électrique, 70. — Action sur le fer, 72. — Point d'ébullition et tension de vapeur, 74. — Viscosité, 75. — Capillarité, 76. — Sa fabrication sans chambres de plomb, 18; 188. — Fabrication en Roumanie, 434. — Acide concentré transportable, 540. — Les métaux de la mine du tantale dans la fabrication de, 670.
SULFURIQUE (anhydride). Fabrication par le procédé de contact, 540 (2 art.).
SUMAC (feuilles). Action des diastases oxydantes sur, 421.

T

TAKA-DIASTASE. Etude, 294.
TANNAGE. Procédé de, 138; 254. — Tannage au chrome, 138.
TARTRES. Enrichissement des, 570.
TEINTURE pour cheveux et barbe, 446. — Développement de T. obtenue à l'aide de colorants sulfurés, 668. — Réglementation de la vente des T. pour chaussures, 768. — Teinture en couleur kaki, 779.
TENDEUR pour fils à merceriser, 668.
TÉRÉBENTHINE (essence). Transformation en produits analogues au camphre et pouvant servir à la fabrication de celluloïd, 444.
TEXTILES. Leur imperméabilisation, 412. — Ensimage et apprêt des, 540.
THÉ. Rôle des diastases oxydantes dans la préparation du thé commercial, 419.
TISSUS. Procédé pour donner aux tissus mi-soie teints en pièces l'aspect de ceux teints en écheveaux, 188.
TITANIQUE (acide). Préparation de ses sels, 222; 284.
TOILES CIRÉES. Fabrication, 133.
m-TOLUYLÈNE DIAMINE. Préparation d'un dérivé sulfuré de la, 636.
TONNEAU métallique pour dépôt électrique, 134.
TOURBE (coke de). Note sur, 126.
TUBE DUTREMBLAY. Inhalateur d'oxygène, 382.
TUYAUX MÉTALLIQUES Procédés pour les recouvrir intérieurement de verre, 244.

U

URANIUM. Sa place dans la classification des éléments, 377.
URÉE (quinate). Production, 28.
URINE. Du volume de la sécrétion de, 169.

V

VANADIUM. Etat actuel de nos connaissances sur le 401. — Source de, 402. — Analyse des minerais de, 403. Propriétés du, 404. — Dosage, 405.
VANILLINE. Préparation, 252.
VÉGÉTAUX. Dosage de l'ammoniaque dans, 326; 346; 366.
VERDET. Pour arboriculture, 704.
VERRE. Fabrication du, 28. — Fabrication du V. décoré, 134.
VERVEINE (essence). Etude, 324.
VIGNOLINE. Note sur la, 314.
VINAIGRE. Concentration du V. de bois, 252.
VIN. Analyse et composition des V. de liqueurs, 149. — Classification et définition, 149.
VIRAGE au thionate de plomb, 317.
VOLTAMÈTRE perfectionné, 706.
VOYAGE d'ÉTUDE. Relation d'un, 272; 320.

W

WAGONS. Eclairage à l'acétylène, 296.

X

XANTHINE. Préparation d'analogues de la, 102.
XANTHINE (thio). Préparation, 66.

Z

ZANGUENÉ. Emploi pour la préparation de l'alcool, 98.
ZINC. Fabrication, 66, 156; 188; 316; 380; 476; 444 540; 670 (2 art.). — Affinage du, 412; 444. — Production en Silésie, 436.
ZINC (blanc de). Fabrication, 636.
ZINC (minerai de plomb et de). Traitement, 508.

TABLE GÉNÉRALE SYSTÉMATIQUE

APPAREILS DE LABORATOIRE.

PROCÉDÉS ET APPAREILS INDUSTRIELS: Chalumeau perfectionné, 444; 670.—Chalumeau oxyacétylénique, 670. — Chalumeau à gaz oxhydrique, 779. — Chambres pour la distillation du soufre, 156 — Classeur universel pour enrichissement de minerais, 100. — Concentrateur de minerais, 100. — Cornue pour sublimation du soufre, 222. — Dispositif pour le service des cornues à gaz, 380. — Perfectionnements aux cornues à gaz, 707. — Détendeurs pour gaz sous pression, 570. — Extracteur pour gaz de houille, 707. — Procédé de filtration, 630. — Four pour la fabrication de briquettes de minerais, 64. — Four pour fusion de minerais, 66. — Fours à coke, 318. — Laboratoire portatif, 478. — Lactoscope, 348. — Mélangeur d'air pour appareil à gaz, 286; 348. — Pierre pour filtre inattaquable par les acides, 540. — Dispositif d'ouverture pour récipients à gaz liquéfiés, 66. — Séchoir automatique, 779. — Tendeur pour fil à merceriser, 668. — Appareils pour refroidir et épurer les gaz de hauts fourneaux, 28. — Appareil centrifuge pour épuration et séparation des gaz, 28. — Appareils à régler les couteaux de diffusion, 30. — Appareils pour la désintégration et la déshydratation des rognures de betterave lessivées, 30. — Appareil pour défécation des liquides, 30. — Appareil portatif inhalateur d'oxygène, 30. — Appareil élévateur de liquides, 102. — Appareil de sûreté pour gaz liquéfiés, 102. — Appareil portatif pour préparer les gaz, 102. — Appareil pour filtrer les huiles, 102. — Appareil rotatif pour produire des décharges électriques diffuses, 134. — Appareil pour clarifier les liquides, 136. — Appareil pour épuration des flegmes, etc., 138. — Appareil pour nettoyer

Digitized by Google

les boyaux, 138. — Appareil pour la séparation, récupération des éléments d'un mélange gazeux, 220. — Appareil pour teindre, dégraisser le fil en cannettes, 252. — Appareil pour concentrer l'acide sulfurique, 252. — Appareil assurant la circulation de la soude dans les cuves à savon, 252. — Appareil pour charger les cornues à gaz, 254. — Appareil pour stériliser les eaux d'égout, 284 — Appareil pour rectification continue des alcools, 284; 318 — Appareil respiratoire, 286. — Appareil pour mélanger les gaz et les liquides, 316. — Appareil d'éclairage et de chauffage par l'acétone, 318. — Appareil pour travail des laines, 348. — Appareil de vaporisage des tissus 380. — Appareil pour électrolyse, 380. — Appareil pour teindre les textiles, 412. — Appareil pour traiter les vins, eaux-de-vie, etc., par le gaz, 478. — Appareil pour aérer et agiter les liquides, 444. — Appareil thermo-électrique pour mesures de température, 508. — Appareil pour dessécher les matières humides, 510. — Appareil pour purifier l'air, 510. — Appareil à raréfier et condenser les gaz, 570. — Appareil pour production et insufflation d'oxygène, 574. — Appareil pour fabrication d'anhydride sulfurique, 636; 707. — Appareil pour faire le vide, 670. — Appareil pour fabrication du sulfate d'ammoniaque, 671. — Appareil pour liquéfier l'air et en séparer les éléments gazeux, 671; 707. — Appareil producteur d'ozone, 671. — Appareil pour analyse du lait, 704. — Appareil pour prendre des échantillons de gaz, 706. — Machine à fondre les douilles de fusée, 66. — Machine pour teindre les textiles en écheveaux, 188. — Machine pour étirer les tissus, 188. — Machine pour mercerisage des tissus tendus, 316. — Machine à défourner, 350.

BREVETS

Numéros	Pages	Numéros	Pages
300797	671	316963	316
303252	282	317051	348
311400	102	126	348
313111	66	187	348
937	28	318004	444
314210	64	181	444
217	66	809	540
345	66	319276	570
523	102	281	570
620	102	816	570
740	102	321275	636
784	102	374	636
315526	156	322011	670
316054	220	225	670
226	222	661	706
631	286	772	706
824	316	323826	779

CHIMIE GÉNÉRALE PHYSICO-CHIMIE.

Mesure de la résistance électrique de l'alcool et de l'eau, 106. — Notes sur les doubles couches électriques, 254. — Les théories modernes de l'Electrochimie, 104; 121. — Propriétés chimiques des électrodes normales, 252. — Note sur les électrons, 253. — Sur l'isomérie d'ionisation, 252. — La loi d'Ostwald sur la dissociation électrique, 108. — Notes sur les nombres de transport, 252. — Etalons de pile, 252. — Influence des éléments étrangers sur les piles, 252.

CHIMIE INORGANIQUE THÉORIQUE.

MÉTALLOÏDES ET COMPOSÉS.

BROME. Action des décharges oscillantes de Tesla sur le brome pur, 253.

IODE. Préparation de l'iode naissant, 222.

OZONE. Le potentiel de l'ozone, 254.

SOUFRE. Préparation d'un mélange pouvant, au contact de l'eau, produire l'acide hydrosulfureux, 412. — Détermination des propriétés de l'acide sulfurique, 65.

AIR. Procédé de compression de l'air, 242. — Analyse de l'air d'une mine, 662.

PHOSPHORE. Préparation de glycérophosphites, 102.

MÉTAUX ET COMPOSÉS.

POTASSIUM. Résistance électrique du chlorure de potassium, 107. — Préparation et propriétés du percarbonate de potassium, 81.

CALCIUM. Etude du pouvoir réducteur du carbure de calcium, 31.

MAGNÉSIUM. Préparation par électrolyse des alliages de magnésium et nickel, 254. — Observation sur le phosphate ammoniaco-magnésien, 77.

ALUMINIUM. Préparation du sulfate d'aluminium, 156.

FER. Etat actuel de nos connaissances sur les ferro-silicium, 244; 318; 334; 351. — Rôle et usage du ferro-silicium, 244. — Préparation du ferro-silicium, 244. — Ses propriétés, 246. — Ses constituants, 246. — Son analyse, 247.

URANIUM. Sa place dans la classification des éléments, 377.

CUIVRE. Préparation du chlorure cuivreux, 233.

VANADIUM. Etat actuel de nos connaissances sur le vanadium, 401. — Sources de vanadium, 402. — Analyse des minerais de vanadium, 403. — Propriétés du vanadium, 404.

CHIMIE MINÉRALOGIQUE ET GÉOLOGIQUE.

Gisements de bitume à Madagascar, 566. — Nouveaux gisements de mercure, 58. — Note sur les mines de Serbie, 130.

HYDROLOGIE.

Note sur la pluie acide, 216.

PRODUITS MINÉRAUX INDUSTRIELS, GRANDE INDUSTRIE CHIMIQUE.

Fabrication de l'acide chlorhydrique, 478; 707. — Fabrication des chlorates et perchlorates, 444 (2 art.). — Fabrication de l'oxygène, 66; 316. — Extraction de l'oxygène au moyen de l'air liquide, 707. — Fabrication des sulfates, 707. — Fabrication de l'acide sulfurique par le procédé de contact, 49; 79; 83. — Fabrication d'acide sulfurique sans chambres de plomb, 28; 188. — Fabrication roumaine d'acide sulfurique, 434. — Acide sulfurique concentré transportable, 540. — Les métaux de la mine de tantale dans la fabrication de l'acide sulfurique, 670. — Fabrication d'anhydride sulfurique par le procédé de contact, 540 (2 art.). — Fabrication d'acide azotique, 412; 779. — Fabrication des azotites par réduction des azotates, 670. — Fabrication d'air liquide, 671. — Procédé pour solubiliser l'acide des phosphates, 634. — Extraction de l'acide des phosphates, 570. — Fabrication de l'oxyde blanc d'antimoine, 508. — Nature des dépôts des conduites d'acide carbonique liquide, 290. — Extraction de l'acide carbonique, 102; 220. — Utilisation de l'acide carbonique perdu dans les fabrications industrielles, 380. — Fabrication du silicium, 188. — Préparation de siliciures, 316. — Fabrication d'eau oxygénée, 671. — Fabrication de métaux alcalins, 412. — Fabrication d'alcalis, 66. — Fabrication des sulfures alcalins et alcalino-terreux, 542. — Extraction du chlorure de sodium, 222. — Fabrication du chlorure de sodium en blocs, 779. — Fabrication du carbonate de sodium, 412. — Transformation du bicarbonate en carbonate de sodium, 670. — Fabrication du sulfate de soude, 220; 222. — Fabrication d'oxyde de sodium, 570; 779. — Fabrication de sulfate de sodium, 478. — Electrolyse des chlorures alcalins, 636. Préparation de bioxydes alcalino-terreux, 66 (2 art.). — Procédé pour accroître les propriétés physiques de l'aluminium, 284. — Fabrication d'aluminium, 706; 778. Fabrication d'alliages d'aluminium, 100; 220; 284. — Fabrication d'oxyde d'aluminium à l'état pur, 444. — Traitement des aluns et séparation de leurs composants, 66. — Etude de la réaction acide des aluns, 406. — Influence de l'acidité des aluns sur la solubilité de la gélatine, 407. — Fabrication de baryum, d'oxyde de baryum et de calcium, 188. — Epuration du chlorure de chaux, 156. — Fabrication du carbonate de magnésium, 66. — Fabrication de peroxyde de magnésium, 444. — Régénération de l'acétate de plomb des boues de sulfate, 284. — Fabrication de blanc de plomb, 412.

BREVETS

Numéros	Pages	Numéros	Pages
259862	636	314125	66
284125	572	256	66
294306	572	286	66
727	316	287	64
296211	671	469	66
586	636	471	66
751/768	779	511	102
306302/605	707	547	102
307359/551	707	587	102
730	66	699	102
308630	66	725	102
310349/645	707	732	102
313733	23	315159	134
910	28	361	156
950	28	367	156
314058	23	964	220

Digitized by Google

Numéros	Pages	Numéros	Pages
316181	222; 284	318932	540
221	222	319187	542
224	222	189	542
225	222	303	572
260	252	422	572
309	252	535	572
879	316	575	572
881	316	724	572
317320	380	848	572
515	412	321225	636
536	412	416	636
544	412	422	636
569	412	498	670
588	412	573	670
604	412	816	671
607	412	830	671
888	380	860	671
930	444	322022	671
931	444	152	671
318097	444	170	671
153	444	206	671
174	444	317	671
265	476	566	707
283/762	779	600	707
348	476	617	707
386	478	702	707
553	508	834	707
733	540	323760	779
745	540	793	779
770	540	916	779
861	540	998	779

MÉTALLURGIE.

Métallurgie microscopique, 189; 225; 353. — Dépôt électrolytique des métaux, 66. — Extraction des métaux précieux, 100. — Traitement électrolytique des métaux, 284. — Séparation des métaux des minerais sulfurés, 444. — Production américaine des métaux rares, 538. — Production mondiale des métaux, 564. — Préparation d'oxydes de métaux alcalins, 636. — Fusion et affinage électrique des métaux, 766. — Production métallurgique allemande en 1900, 120. — Fabrication d'oxydants, 66. — Extraction des minerais au jet de sable, 64. — Enrichissement des minerais, 100. — Traitement des minerais sulfurés, 570. — Traitement des minerais d'antimoine, 412; 508; 570. — Traitement des minerais de cuivre, 476; 706. — Traitement des minerais de zinc et de plomb, 508. — Traitement de la leucite, 156. — Traitement du mispickel, 706. — Fonte et concentration de pyrites, 66. — Utilisation des résidus de pyrite, 316. — Electrométallurgie du fer par haut fourneau double, 64, et par haut fourneau triple, 130. — Métallurgie du chrome, 66. — Préparation des alliages de magnésium et de nickel, 254. — Production de l'or en 1900, 56. — Production mondiale de l'or, 312. — Extraction de l'or, 412. — Fabrication du zinc, 66; 156; 188; 316; 384; 476; 540; 670 (2 art.). — Affinage du zinc, 412; 444. — Production du zinc en Silésie, 436. — Procédé pour recouvrir intérieurement les tuyaux métalliques de verre, 244.

BREVETS.

Numéros	Pages	Numéros	Pages
295710	220	316242	220
302618	188	548	284
309806	188	612	284
313988	28	634	284
314071	28	772	284; 570
186	66	847	316
198	66	865	316
202	64	954	284
283	64	993	316
285	66	317041	316
290	66	572	412
528	100	619	412
540	100	628	412
569	100	882	444
607	100	318163	444
616	100	590	508
664	100	658	508
684	100	319449	570
757	102	556	570
315127	134	322253	570
150	134	353	706
165	134	524	706
620	188	613	706
663	188	770	706
888	188; 540; 670	796	706
316136	220		

MATÉRIAUX DE CONSTRUCTION.

Fabrication du ciment, 252. — Production et commerce du ciment au Mexique, 774. — Etat actuel de l'industrie du grès, 2. — Note sur la porcelaine, 114. — Fabrication du verre, 28. — Fabrication de verre décoré, 134.

BREVETS.

Numéros	Pages	Numéros	Pages
313917	28	316304	252
316303	252		

ÉLECTROTECHNIQUE.

Mesure de polarisation des électrodes, 252. — Cuisson des électrodes, 348. — Electrodes en carbure pour lampes, 380 (2 art.). — Perfectionnements aux électrolyseurs, 66; 220. — Electrolyseur pour extraction de métaux plus légers que l'électrolyte, 572. — Nouveaux fours électriques, 253; 102; 316; 508; 779. — Fours électriques pour l'électrométallurgie du fer et de l'acier, 476. — Four électrique tournant pour réduction des minerais et affinage des métaux, 570. — Perfectionnements au voltamètre, 706.

BREVETS.

Numéros	Pages	Numéros	Pages
314280	66	317436	380
858	102	318283	476
316727	348	638	508
778	316	319404	570
317325	380	322700	706
353	380		

CHIMIE ORGANIQUE.

SÉRIE ACYCLIQUE.

Fabrication de l'iodoforme, 30. — Préparation et propriétés de l'alcool trichlorobutylique, 296. — Industrie russe de la glycérine, 201. — Récupération de la glycérine, 478. — Fabrication de chlorure d'acétyle, 220. — Préparation des acides dérivés de l'heptine et de l'octine, 446. — Fabrication d'anhydride acétique, 220. — Obtention d'acide lactique, 136. — Préparation d'acide lactique à partir de graines végétales, 636. — Préparation de l'hydroxylamine, 542; 707. — Combinaisons acétylées de cellulose, 252. — Préparation de dérivés de la cellulose, 316 — Transformation de la cellulose en glucose et dérivés, 446. — Procédé pour acétyler la cellulose, 570. — Production de quinate d'urée, 28. — Préparation d'analogues de la xanthine, 102. — Préparation de la thio-xanthine, 66.

SÉRIE CYCLIQUE.

Réduction des composés nitreux aromatiques, 28. — Combinaisons des ammoniaques composées avec la saccharine, 670. — Préparation de l'éther oxalique du p-crésol, 412. — Séparation des m. et p-crésols, 412. — Préparation des dérivés métalliques nitrosés des phénols, 188. — Fabrication du benzol, 156. — Fabrication d'acide formylméthylanthranilique, 348. — Fabrication des éthers de l'acide méthylanthranilique, 638. — Extraction de l'acide ellagique, 66. — Fabrication d'acide gallique, 102. — Préparation d'acide p-chloro-salicylique, 66. — Fabrication de phénylamidoacétonitrile, 102; 134. — Production de nitro-4-phénylénediamine-1:3, 66. — Fabrication de camphène exempt de chlore, 670 (3 art.). — Fabrication de camphre, 508. — Préparation de dérivés nitrosés des naphtols, 188. — Préparation des dérivés azotés de l'anthraquinone, 156; 222; 508. — Préparation de flavopurpurine, 136. — Production de l'indol et de ses dérivés, 707. — Nouvelles combinaisons d'acridinium, 252. — Fabrication de phosphate de caséine, 188 (2 art.).

BREVETS.

Numéros	Pages	Numéros	Pages
303812	508	313488	66
306619	444	506	102
984	102	632	102
312615	348	863	102
734	28	315269	134
763	28	325	136
313599	28	416	156; 222
662	28	428	156
314375	66	573	156
409	66	695	188

Digitized by Google

Numéros	Pages	Numéros	Pages
315699	188	318322	478
803	188; 222	496	508
804	188	710	508
837	188	883	540
838	188	978	542
938	220	320993	636
940	220	321746	671
316060	220	767	671
061	220	851	671
062	220	864	671
330	252	322096	671
500	252	206	671
526	252	457	707
317007	316	506	707
512	412	534	707
318279	478		

COMBUSTIBLES. Extinction du coke, 350. — Production de houille en 1900, 148. — Utilisation de la naphtaline pour chauffage et force motrice, 574; 638. — Fabrication du noir de fumée, 572. — Saponification du pétrole, 158. — Régime français des pétroles, 308. — Applications du pétrole, 470 (2 art.). — Note sur le coke de tourbe, 126.

BREVETS.

Numéros	Pages	Numéros	Pages
317021	318	317284	350
023	318	322614	707

DISTILLATION PYROGÉNÉE. Emploi du goudron, 30. — Préparation d'acide cyanhydrique, 188. — Fabrication de sulfocyanures, 508. — Fabrication de cyanures dans la fabrication du gaz, 346; 384; 66. — Fabrication d'ammoniaque, 28. — Extraction du cyanogène du gaz, 380; 636. — Fabrication des acétates, 29. — Fabrication de l'acide acétique, 29; 508. — Fabrication de l'acétone, 30; 220. — Fabrication de méthylène, 28.

GAZ DE L'ÉCLAIRAGE. Industrie du gaz de l'éclairage et la fabrication des cyanures, 340; 384. — Séparation de l'acide cyanhydrique du gaz d'éclairage, 707. — Application de l'acétylène à l'éclairage par incandescence, 84. — Carburation de l'acétylène, 84. — La question des becs à acétylène, 162. — Eclairage des wagons à l'acétylène, 296. — Chronique de l'acétylène, 248. — Produit pour épuration de l'acétylène, 254. — Nouvelle application de l'acétylène, 634. — Le Progrès, substance pour épuration d'acétylène, 707. — Enregistrement photographique des indications des lampes grisoumètres, 100. — Mèche de lampe en verre filé, 412. — Nouveaux gazogènes, 316; 350. — Gazogène pour acétylène, 638. — Nouveau produit pour l'éclairage, 446.

BREVETS.

Numéros	Pages	Numéros	Pages
314502	138	317494	382
764	138	320744	638
316831	318	321327	634
883	318	495	638
317200	350	322501	707
283	350	576	707
342	382	601	707
481	382	715	707

BOIS. Etat actuel de l'industrie de la carbonisation du bois, 25. — Traitement électrique des bois verts, 414. — Imprégnation et teinture des bois, 478.

BREVETS n° 317530 p. 414 | n° 318239 p. 478

PAPIER. Note sur le papier de sucre, 26. — Fabrication de papier peint, 188. — Fabrication de la pâte de papier, 350. — Fabrication de papier à l'aide de balle de blé, 406.

BREVETS.

Numéros	Pages	Numéros	Pages
315714	188	317084	348
317078	348	225	350

MATIÈRES TEXTILES. Lavage des laines, 64; 134; 252. Le commerce des laines, 442. — Décortication de la ramie, 134. — Fabrication de soie à l'aide de viscose, 100. — Production française de la soie en 1901, 696.

BREVETS.

Numéros	Pages	Numéros	Pages
314389	64	316300	252
554	100	317094	348
315050	134	145	348
100	134	255	348

BLANCHIMENT, TEINTURE, APPRÊT, etc. Décoration des étoffes, 188. — Nettoyage des taches de rouille sur les étoffes, 252. — Fabrication de toiles cirées, 133. — Procédé pour donner aux tissus mi-soie teints en pièces l'aspect de ceux teints en écheveaux, 188. — Teinture des tissus de fibres animales mêlées de fibres végétales, 220. — Imperméabilisation des textiles, 412. — Ensimage et apprêt des textiles, 540. — Enlevage sur fibres teintées en rouge de p-nitraniline ou analogues, 28. — Procédé pour diminuer l'affinité des fibres animales pour la teinture, 540. — Obtention de dessins mats ou brillants sur tissus, 100. — Impression à l'aide de colorants sulfurés, 136, 412; 570; 670. — Impression à l'indigo, 220. — Impression poudre d'or et argent, 348. — Impression sur fibres végétales, 380. — Impression de rubans de laine peignée, 668. — Obtention de noir solide sur laine, 779. — Réserve sous indigo avec blanchiment du fond réservé, 28. — Réserve blanche ou colorée sur soie, mi-soie et coton, 220. — Réserve sur tissus teints aux colorants sulfurés, 348. — Développement des teintures obtenues à l'aide de colorants sulfurés, 668. — Teinture en couleur kaki, 579. — Nouvel apprêt, 64. — Fabrication de linoleum, 779 (2 art.).

BREVETS.

Numéros	Pages	Numéros	Pages
313772	28	316365	252
926	28	317366	380
314018	28	318741	540
353	64	956	540
652	100	319504	570
657	100	321652	668; 706
315642	188	729	668
658	188	322028	668
672	188	147	670
685	188	740	704
756	188	323809	779
997	220	825	779
316121	243	836	779
308	252	324002	779

MATIÈRES COLORANTES, VERNIS, LAQUES, PEINTURES, COLLES, CAOUTCHOUC. Préparation de colorants teignant le coton non mordancé, 28; 30; 102 284; 318 (2 art.); 707. — Préparation de M. C. à l'aide de la 4-chloro-2-anisidine, 66. — Préparation de M. C. de la série des acridines, 66; 158; 284; 572; 656 (2 art.). — Préparation de M. C. dérivées de l'anthraquinone, 66; 671. — Préparation de M. C. indigotiques, 136; 707. — Préparation de M. C. à l'aide de sulfate de baryum et d'hydrate de zinc, 156. — Préparation de M. C. à l'aide de l'acide acétyl-1:4-naphtylènediamine-7-sulfonique, 158. — Préparation de M. C. de la série du triphénylméthane, 190; 316. — M. C. bleue pour laine, 284; 414. — Préparation de M. C. bleue de la série de l'anthracène, 284; 348; 636 (2 art.). — M. C. bleues à vertes pour laine, 316. — M. C. noire pour coton, 414. — M. C. du groupe des phtaléines, 446. — Préparation de M. C. rouges, 508. — Préparation de M. C. basiques jaune orange, 572 (2 art.). — Préparation de produits de substitution de M. C. indigotiques, 671. — Fabrication de noir à base de noir de fumée, 779. — Fabrication de matières colorantes monazoïques oranges à rouges spéciales pour laques, 28. — Fabrication de M. C. azoïques pouvant être chromées sur fibre, 28; 446; 572. — Fabrication de M. C. disazoïques pour laine, 28. — Fabrication de M. C. azoïques, 222; 542; 636; 671; 707; 779. — Préparation de M. C. substantives, 284; 414; 572; 707. — Production de M. C. sulfurées, 28; 30; 102; 156; 188; 222; 348; 636 (2 art.); 779. — Préparation de M. C. sulfurées dérivées de la nitrosotoluylènediamine, 446. — Production directe de M. C. sulfurées sur fibre, 572. — M. C. sulfurées dérivées des indophénols, 636. — Extraction et emploi de la M. C. du cotonnier, 102. — Fabrication d'auramines alcoylées, 318. — Source d'indigo, 98. — Purification de l'indigo, 102. — Préparation de dérivés halogénés de l'indigo, 156; 636; 707; 779. — Production d'indigo sec, 446, 707. — Préparation des bains d'indigo, 510. — Réduction de l'indigo, 572. — Couleur blanche au sulfate de plomb, 284. — Couleur pour impression des tissus, 316. — Cou-

Digitized by Google

leur à l'huile à employer par frottement, 478. — Préparation de laques orangées, 156. — Préparation de laques au moyen de colorants monazoïques, 284. — Production de laques rouges à reflets jaunes, 572. — Etats de la laque de Madagascar, 96. — Produit pour la fabrication des couleurs et des encres, 30. — Fabrique de blanc de zinc, 636. — Fabrication de colles, 222. — Régénération de vieux caoutchoucs, 30 (2 art.); 350; 510. — Fabrication de caoutchouc en feuilles minces, 66. — Extraction du caoutchouc des lianes sèches, 94 — Production africaine de caoutchouc, 126. — Extraction du caoutchouc, 136. — Fabrication d'éponges en caoutchouc, 136. — Purification du caoutchouc, 190. — Fabrication de tubes de caoutchouc, 190. — Fabrication de simili-celluloïd, 316; 444; 542. — Procédé pour rendre le celluloïd incombustible, 444; 707. — Préparation d'écaille artificielle, 348; 412. — Fabrication de galalith, 707. — Extraction de la gutta percha, 30. — Teinture pour cheveux et barbe, 446. — Réglementation de la vente des teintures pour chaussures, 768.

BREVETS.

Numéros	Pages	Numéros	Pages
241916	572 (4 art.)	316866	316
243315	66; 671	915	318
284387	636	985	316
293138	414	317063	348
303524	102	081	348
305491	30	082	348
800	66	121	348
306655/763	779	122	348
307104	606	219	348
308557	318	293	348
661	636	507	412
309503	284; 348; 636	624	414
962	542	679	412
310413	318	722	412
809	348; 542	734	414
926	156	762	412
312388	158	804	444
771	158	884	444
313586	28	891	446
598	28	926	446; 707
671	28	936	446
737	28	318050	446
747	30	416	478
748	28	517	508
773	30	577	508
793	30	580	510
899	30	678	510
902	30	739	542
947	30	806	542
314051	30	819	542
134	66	920	542
135	66	319018	543
266	66	390	571
345	66	453	572
462	66	670	572
464	66	700	572
570	102	868	572
629	102	876	572
680	102	915	572
681	102	965	572
914	136	320279	636
918	136	321002	636
315180	136	047	636
213	136	122	636
230	136	183	638
275	136	272	636
311	136	329	636
334	136	351	636
458	156	393	636
512	156	521	671
573	156; 542	626	671
648	188	640	671
669	188	322198	671
694	188	348	707
758	190	387	707
762	190	500	707
783	188	536	707
316078	222	554	707
467	252	603	707
486	254	784	707
487	254	864	707
576	284	943	707
587	284	323783	779
708	284	808	779
720	284	886	779
721	284; 572	981	779
762	284	997	779
836	316		

HYDRATES DE CARBONE, SUCRE, AMIDON. Etat actuel de l'industrie betteravière, 126; 156. — Achat, réception et conservation des betteraves, 130. — Extraction du jus de betteraves, 131. — Statistique de la production du sucre, 156. — Traitement industriel de la betterave, 138. — Epuration des jus sucrés, 133; 30 (2 art.); 190; 252; 350; 446; 510. — Concentration des jus sucrés en présence de l'aluminium et de ses alliages, 290. — Sulfitation des jus sucrés, 252. — Extraction des jus sucrés, 478. — Cristallisation en sucrerie, 137. — Procédé de cristallisation, 636. — Extraction du sucre, 30; 136; 414. — Epuration du sucre, 102. — Séparation du sucre des sirops, 574. — Fabrication d'amidon de riz, 286. — Fabrication d'amidon soluble, 671. — Fabrication de dextrine à l'aide de végétaux inférieurs, 779. — L'avenir de la sucrerie, 161. — La sucrerie au Mexique, 770.

BREVETS

Numéros	Pages	Numéros	Pages
299113	510	315683	190
313318	30	737	190
395	30; 252; 350	316039	252
476	30	289	252
511	30	582	284
667	30	317689	414
929	30	854	446
939	30	318049	446
314190	66	203	446
580	102	451	478
315177	136	322381	707
296	136		

ALCOOLS, VINS, VINAIGRE, BIÈRE. Fermentation du cidre, 278. — La sulfifermentation du cidre, 281. — Emploi de l'acide sulfureux pour le traitement des boissons fermentées, 30. — Classification et définition des vins, 149. — Extraction du contenu des cellules de levures, 707. — Note sur l'alcool synthétique, 289. — Dénaturation de l'alcool, 30. — Préparation de l'alcool à l'aide du bourgeon, du N'Tomono et du Zanguéné, 98. — Extraction de l'alcool des matières fécales, 158. — Fabrication industrielle de l'alcool synthétique, 671. — Fabrication de l'alcool à partir de végétaux inférieurs, 779. — Fermentation des mélasses sans dénitrage, 707. — Concentration du vinaigre de bois, 252. — Fabrication d'alcool dénaturé, 220.

BREVETS.

Numéros	Pages	Numéros	Pages
296750	284	315441	158
307950	158	317024	318
313209	30	733	414
650	30	318031	478
843	30	321863	651
314129	138	322654	707
693	136	323731	799

GRAISSES, HUILES, SAVONS, GLYCÉRINE. Industrie des matières grasses en Russie, 199. — Epuration des matières grasses, 380. — Traitement des eaux vannes et extraction des matières grasses, 186. — Extraction de la graisse des os, 411. — Industrie russe des huiles, 198. — Raffinage des huiles minérales, 66; 158. — Raffinage des huiles végétales, 168. — Extraction des huiles, 254. — Décoloration des huiles végétales, 478. — Procédé pour épaissir les huiles, 572. — Préparation d'huile de palme, 102. — Epuration de l'huile de coco, 158. — Extraction de la matière grasse du suif, 102; 318. — Préparation d'un succédané du suif, 414.

BREVETS.

Numéros	Pages	Numéros	Pages
314586	102	316986	318
624	102	317540	414
628	102	318054	446
637	102	129	446
658	102	323	478
315406	158	319074	572
584	158	321121	638
828	190	510	671
977	254	878	671
316250	252		

HUILES ESSENTIELLES, PARFUMS. Etat actuel de nos connaissances sur l'essence de mandarines, 100; — sur celle d'oranges, 97. — Propriétés de l'essence d'oranges douces, 140. — Le Néroli et la récolte actuelle, 262. Production de l'essence de roses en Bulgarie, 60. — Transformation de l'essence de térébenthine en produit analogue au camphre, 444. — Etude de l'essence de verveines, 324. — Transformation des produits du genre

Digitized by Google

citral et leur application à la parfumerie, 572. — Extraction des parfums de fleurs d'oranger, 66. — Préparation de parfums synthétiques à l'aide de camphénilide d'acétone, 671. — Emploi des fleurs macérées ou enfleurées, 190.

BREVETS.

Numéros	Pages	Numéros	Pages
234010	572	314667	102
314276	66		

TANNERIE, TRAVAIL DU CUIR. Coloration du cuir, 30; 574; 707. — Cuir artificiel dit du Japon, 138. — Purification et décoloration des extraits tannants, 30; 510. — Préparation d'extraits tannants, 158; 671. — Epilage des peaux, 61. — Procédé de tannage, 138; 254. — Tannage au chrome, 138.

BREVETS.

Numéros	Pages	Numéros	Pages
311094	30	315287	138
313439	30	481	158
314082	66	824	190
622	138	316148	254
800	138	318523	510; 671
315059	138	322605	707

PHOTOGRAPHIE. Emploi du persulfate d'ammonium en photographie. 574. — Cuves pour photographie, 286 — Etude sur le développement, 286. — Elimination de l'hyposulfite de soude des plaques et papiers photographiques, 203; 235; 190. — Préparation de plaques et papiers photographiques à la caséine, 138; 190; 638. — Evaluation de la résistance des plaques à la lumière, 216. — Développement des plaques à la lumière, 707. — Fabrication de pellicules en rouleaux, 138; 286 (2 art.); 638. — Obtention d'épreuves positives imprimées sur papier au chlorocitrate d'argent virées et fixées simultanément, 313. — Les thionates de plomb en photographie, 30; 317. — Production d'éclair, 30. — Préparation d'émulsion contenant l'or nécessaire au virage, 30. — Photographie en couleur, 350. — Le Congrès de photographie, 774. — Fabrication de poudre éclair, 286. — Renforçateur solide, 671.

BREVETS.

Numéros	Pages	Numéros	Pages
297122	138	316275	286
313685	30	495	286
728	30	504	286
314751	138	547	286
943	30	317196	350
315712	190	318193/504	707
734	190	320694	638
316012	286	322311	671
046	286	462	707

EXPLOSIFS ET ALLUMETTES. Combinaison pour capsules d'amorces, 254. — Compositions fulminantes, 478. — Fabrication d'une dynamite inoffensive au grisou, 284. — Fabrication d'un nouvel explosif, 254; 380; 510; 638. — Fulminate de sûreté, 136. — Succédané du fulminate de mercure, 638. — Fabrication de poudre, 30.

BREVETS.

Numéros	Pages	Numéros	Pages
300102	414	316569	284
303427	510	317404	380
309581	254	318286	478
313976	30	321246	138
315119	136	285	638
316249	254		

CHIMIE ANALYTIQUE.

Dosage industriel de l'azotite de sodium, 32. — Analyse du sulfite de sodium, 257. — Analyse de l'hyposulfite de sodium 291. — Analyse de la fonte, 274. — Analyse des miniums, 101. — Séparation du nickel et du cobalt, 179. — Analyse et composition des vins de liqueur, 144. — Analyse industrielle complète des gaz de hauts fourneaux et de gazogènes, 13. — Recherche et dosage de l'extrait de châtaignier dans celui de chêne, 339. — Dosage de l'ammoniaque dans les végétaux, 326; 346; 366.

MATIÈRES ALIMENTAIRES, FALSIFICATIONS.

Extraction de la matière phospho-organique des aliments végétaux, 478. — Rôle des diastases oxydantes dans la préparation du thé commercial, 419. — Fabrication de margarine, 102. — Fabrication de lait condensé, 380. — Examen optique du lait, 540. — Recherches sur les causes d'intoxication causées par les conserves alimentaires, 46. — Réglementation d'expertise et la répression des fraudes dans le commerce du beurre, 263. — Fabrication du beurre artificiel, 102. — Raffinage et conservation du beurre, 444. — Note sur le son du Mexique, 316.

BREVETS.

Numéros	Pages	Numéros	Pages
317415	380	318311	478
446	380	973	540
910	444		

BACTÉRIOLOGIE, HYGIÈNE.

Stérilisation de l'eau par l'ozone, 253. — Note sur la Jacquemase, 289.

CHIMIE AGRICOLE.

Etat actuel de nos connaissances sur les scories de déphosphoration et leurs falsifications, 207. — Verdet pour arboriculture, 704. — Fabrication d'un engrais, 100. — Emploi de corps azotés comme engrais, 570. — Fabrication de farine Thomas, 380. — Emploi agricole du carbure de calcium, 124; 668. — Destruction des parasites par le carbure de calcium, 126. — La Vignoline, 314.

BREVETS.

Numéros	Pages	Numéros	Pages
314723	100	321088	634
316817	314	387	634
818	416	322281	668
317400	380	481	704
319897	570	938	704

CHIMIE PHARMACEUTIQUE.

Préparation de coton hydrophile, 638. — Note sur l'ichthyol, 436.

BREVETS.

Numéros	Pages	Numéros	Pages
318521	510	321062	638
319142	574		

CHIMIE BIOLOGIQUE.

Préparation et propriétés de la catalase, 182. — Note sur la Jacquemase, 289. — Etude de la Taka-diastase, 294. — Du volume de la sécrétion urinaire, 169. — Antidote de l'acide cyanhydrique, 434.

BREVET 313913 p. 30.

TABLE GÉNÉRALE BIBLIOGRAPHIQUE

Physique et Chimie.

ANNUAIRE. Du Bureau des Longitudes, 24.
ARNAUD. Sur la constitution de l'acide taririque, 303.
BASIN (J.). Leçons de Physique, 303.
BÉHAL (A.). Traité de Chimie organique d'après les théories modernes, 167.
BERTHELOT. Les carbures d'hydrogène, 23.
BONGERT (A.). Sur les éthers acylés des acides β-cétoniques, 93.

Digitized by Google

BRÉDIG (Dr G.). Uber die Chemie der extremen Temperaturen, 48.
CHOUTET (R.). Les sels cacodyliques, 207.
DANIEL (A.). Dictionnaire des matières explosives, 185.
DESMOUILIÈRES (A.). La présence normale de l'acide salicylique dans les divers produits alimentaires, 304.
DITTE (A.). Introduction à l'étude des métaux, 185.
ELBS (Dr). Uebungsbeispiele für die électrolytische Darstellung chemischer Præparate, 146.
ENCYCLOPÉDIE FRÉMY. T. III, Métaux, 14e cahier, 207.
FAVREL (G.). Contribution à l'étude de quelques hydrazones, 92.
GODFRIN (P.). Les chromates de bismuth, 303.
GUILLET (L.). Contribution à l'étude des alliages d'aluminium, 304, 376.
GUIMEL (A.) et ALMAURADER (K.). Chemische Æquivalenztabellen, 47.
HIORNS (A.). Metallography, 399.
HOLLEMANN. A text-book of organic Chemistry, 272.
JACOBSON (Dr E.). Chemisch-technisches Repertorium, 48.
JAVEL (E.). Chimie, 112.
JOLY (A.). Eléments de Chimie, 93; 303.
LASNE (H.). L'origine des phosphates de chaux de la Somme, 304,
MAILLARD (A.). Cours élémentaire de chimie, 208.
MALLY (D.). Installation du Laboratoire de Physique biologique de l'Ecole de médecine et de pharmacie de Clermont-Ferrand, 303.
MARTIN (L.). Action réductrice de l'aluminium sur les chromates métalliques, 112.
MORIN (E.). Contribution à l'étude des sulfosels, 93.
MOURGUES (A.). Contribution à l'étude des persulfates, leur dosage, 92.
MURRAY (D). Atoms and energies, 272.
NIETZKI (R.). Chimie des matières colorantes, 167.
ŒSCHNER DE CONINCK. Recherches sur les nitrates d'uranium, 423.
OSTWALD. (W.) The principles of inorganic chemistry, 272.
PERRET (A.). Les explosifs, 304.
PILLEUX (L.). Sur l'éther cosmique, 335.
REMSEN (J.). A College Text-book of chemistry, 271.
REVOY (P.). Notions générales de Chimie, 303.
ROHDE (Dr G.). Das Chromylchlorid und die Etardsche Reaktion, 48.
ROSCOE-SCHORLEMER. Auführliches Lehrbuch der Chemie. Die Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate oder organische Chemie, 48.
SIEBER (G.). Lehrbuch der Chemie und Mineralogie, 48.
TARDIVI (H.). Action des iodures métalliques sur les sels d'alcaloïdes, 398.
TETRY (L.). Dérivés de l'acide o-benzoylbenzoïque, 93.
VAUBEL (Dr W.). Die physikalischen und chemischen Methoden der quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen, 146.
VANKLYN (J.). Arsenic, 271.

Analyse chimique.

ANWEISUNG zur Chemischer Untersuchung des Weines, 94.
BEULAYGUE (L.). Analyse microchimique des médicaments minéraux, 128.
CADET (J.) et RODICQ (G.). Analyses nécessaires au chimiste métallurgique, 46.
COHN. Indicators and Test-papers, 272.
DUPARC (L.) et LEUBA. Méthodes volumétriques, 93.
FRESENIUS (R.). Traité d'analyse qualitative, 128.
GOUPIL (P.). Tableaux synoptiques pour l'examen bactériologique de l'eau, 238.
HALPHEN (G.). Analyse des matières grasses, 94.
HENNINGER (A.). La pratique de la Chimie analytique, 256.
HUBERT. Analyse des matières agricoles, 95.
MANGET (Ch.). Tableaux synoptiques pour l'examen des tissus et l'analyse des fibres textiles, 224. — Tableaux synoptiques pour l'analyse des conserves alimentaires, 271.
MEADE (R.-K.). The chemical and physical examination of Portland-Cement, 271.
PIGNET (Dr) et HUE (E.). Nouveau procédé rapide pour l'analyse chimique de l'eau, 398.
POLSTORFF (K.). Leitfaden der qualitativen Analyse und der gerichtlich-chemischen Analysen, 48.
TALBOT et BROWN. A Bibliography of the analytical chemistry of manganese, 272.
TREADWELL (P.-P.). Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 287.
WENCELIUS (A.). Méthodes d'analyse des laboratoires d'aciéries Thomas, 424.
WINKLER. Lehrbuch Technischer Gasanalyse, 270.
WINKLER et LUNGE. Handbook of Technical gaz analyse, 272.

Bactériologie, fermentation, hygiène, etc.

BULLETIN DU LABORATOIRE de bactériologie de l'Institut Pasteur de la Loire-Inférieure, 399.
GUICHARD (P.). La question de l'eau potable devant les municipalités, 128; 224.
HAMARD (M.). Essais sur la viande et la conserve de viande, 208.
JACQUEMIN (G.) et ALLIOT (H.). Cidrerie moderne 424.
MALMEJAC. L'eau dans l'alimentation, 335.
MIQUEL (R.) et CAMBIER (R.). Traité de Bactériologie pure et appliquée à la médecine et à l'hygiène, 146.
NEUVILLE (H.) Les ferments industriels de l'Extrême-Orient, 288.
de ROTHSCHILD (R.). Pasteurisation et stérilisation du lait, 24.

Minéralogie, Géologie, Mines, Métallurgie.

BARRAL (Dr A.). Tableaux synoptiques de Minéralogie, 471.
LACROIX (A.). Minéralogie de la France et des Colonies, 167.
LAVAT (D.). Mines et métallurgie, 112.

Grande industrie chimique. Electrochimie.

ALTSCHUL, SCHEEL, VOGEL. Jahrbuch fur Acetylen und Karbid, 94.
ARMAGNAT (H.). Instruments et méthodes de mesures électriques industrielles, 24.
AULARD (A.). Etude comparée de différentes méthodes de raffinage, 255.
AYRTON. L'arc électrique, 272.
BOUGAULT (P.). Au pays de la houille blanche, 24.
CADIAT (E.). Traité pratique d'électricité industrielle, 304.
DIEU (E.). Des huiles en général et de leur industrie, 24.
DUMESNY (P.) Conservation du bois, 112.
DUPETIT (F.). Visite à l'usine de M. Huillard & Co, 335.
DYE (F.). Lighting by acetylen, a Treatise for the practical Lighting Engineer, 271.
ENGELHARDT (V.). Die Elektrolyse des Wassers, 270.
FAHDT. Oesterreich-Ungarns Glasindustrie, 288. — Deutschlands Glas industrie, 288. — Deutschlands Cementindustrie, 288.
FISCHER (F.). Die chemische Technologie der Brennstoffe, 48.
FRŒLICH (Dr). Tabelle zur Bestimmung der Gasausbeute aus Calciumcarbide, 94.
GONNERMANN (Dr M.). Tabellen fur den taglichen Gebrauch im Laboratorium der Zuckerfabriken, 47.
GUILLET (L.). L'industrie des acides minéraux, 235.
HAMMERSCHMIDT (Dr). Zur Umrechnung des aus Calcium-carbide entwickelten Rohacetylen auf die für Handeslwaare geltenden Normalien, 94.
HORNBY (J.). The gas engineers'laboratory handbook, 271.
LEBLOND (H.). Complément au cours d'électricité, 167.
LEDUC (E.). Chaux et ciment, 271.
LIST OF WORKS. On certain chemical industries in the Library of the Patent office, 272.
MASON (W.). Water supply, 272.
MINET (A.). Extraction de l'aluminium et son importance pour le commerce et l'industrie, 375.
MONTPELLIER (J.-A.). Electricité, 112.

Digitized by Google

NIHOUL (Dr E.). Rapport sur les travaux présentés au 5e Congrès de l'Association internationale des chimistes et industriels du cuir, 46.
PETITGOUT (E.). Fabrication de l'acide sulfurique, 112.
PHILLIPS. Engineering chemistry, 272.
RABATÉ (E.). Industrie des résines, 336.
ROESSLER (G.). Electromoteur, 185.
SCHALLEHN (C.-A.). Karte der Zuckerfabriken und Raffinerien Italiens, 94.
TUCKERMANN (A.). Index to the Literature of the spectroscopes, 272.
VIGNERON (E.). Mesures électriques, essais industriels, 95
WATT (A.). The art of soap-making, 272.

Agriculture et Industries agricoles.

ALQUIER (J.). Analyse immédiate des aliments végétaux du bétail, 168 ; 208.
BALLAND (A.). La Chimie alimentaire dans l'œuvre de Parmentier, 148.
BERNARD (A.). Le calcaire ; sa détermination et son rôle dans les terres arables, 207.
COQUET (J. de). La nutrition végétale et les engrais chimiques en horticulture, 208.
CROUZEL (E.). Nouvelle méthode de dosage des principaux aliments actifs du sol, 148.
DEHÉRAIN (P.-P.). Traité de Chimie agricole, 94.
DUCLOUX (A.). Conseils pratiques pour l'achat des engrais chimiques, 185.
FONTAINE (L.). L'électricité en agriculture, 303. — L'hydraulique agricole et les moteurs hydrauliques, 303. — La machine à vapeur employée en agriculture, 304. — Les moteurs à gaz et ceux à vent employés en agriculture, 304 (2 vol.).
GUINIER (E.). De l'influence des forêts sur le régime des eaux, 23.
HECKEL (E.). Les graines grasses nouvelles et peu connues des colonies françaises, 24.
LECOMTE (H.) et CHALOT (Ch.). Le vanillier, 95.
MALMÉJAC (F.). Recherches sur un nouveau destructeur des céréales et sur les dégâts qu'il cause, 23.
PARMENTIER (P.). Traité élémentaire et pratique de Botanique agricole, 148.
SOLANET (A.). Cours complet de Chimie agricole, 167.
WOLLNY (E.). La décomposition des matières organiques et les formes d'humus dans leur rapport avec l'agriculture, 95.

Médecine et pharmacie.

ARSONVAL (Dr d'), GARIEL, CHAUVEAU, MAREY, WEISS. Traité de Physique biologique, 44.
BAUR (J.). Etude expérimentale de l'action physiologique de l'ozone, 23.
BOQUILLON-LIMOUSIN. Formulaire de médicaments nouveaux, 92.
BOST (F.). Toxicologie de l'ozone, 128.
BROCARD (M.). Utilisation des sucres dans la nutrition, 92, 93.
XIIIe CONGRÈS international de Médecine, 93.
DUPUY (E.). Cours de Pharmacie, 335.
FERÉE (Ch.). Influence de l'alcool et du tabac sur le travail, 146.
GÉRARD (E.). Précis de manipulations de pharmacie, 335.
GILBERT (A.) et YVON (P.). Formulaire pratique de thérapeutique et de pharmacologie, 23.
GUASCO (A.). Contribution à l'étude médico-pharmaceutique et bactéricide des solutions dites de formaldéhyde, 185.
HOFSCHILDT (F.). Les premières leçons du jeune droguiste, 269.
LACASSAGNE. Affaire Tarbé des Sablons, 93.
REGNAULT (J.). Médecine et pharmacie chez les Chinois et chez les Annamites, 335.
SAUX (Dr G.). De la toxicité des produits de la digestion peptique, 411.

Mécanique.

ANTOMARI (X.) et HUMBERT (E.). Cours de Mécanique à l'usage des candidats à l'Ecole Centrale, 208.
APPELL (P.). Cours de Mécanique, 112.
BLONDEL (A.) et DUBOIS (P.) La traction électrique sur la voie ferrée, 26.
BUCHETTI (J.). Les moteurs hydrauliques actuels, 148. — Guide pour l'essai des moteurs à vapeur, 335.
PICARD (E.). Quelques réflexions sur la Mécanique, 240.
VERMAND (P.). Le moteur à gaz et à pétrole, 47.
WITZ (A.). La machine à vapeur, 304.

Photographie.

CLERC (L.-P.). La photographie pratique, 320.
REYNER (A.). L'année photographique, 352.

Botanique.

AUDEMARD (A.). Recherches sur la localisation des alcaloïdes dans les genêts, 398.
BOISTEL (A.). Nouvelle flore de lichens, 398.

Divers

ANNÉE scientifique et industrielle, 185.
ANNUAIRE de l'Association des élèves de l'Ecole de physique et chimie industrielles pour 1902, 167.
ARMENGAUD. Traité pratique des brevets d'invention en France et à l'étranger, 96.
BARBET (E.). Sur le nouveau compteur à liquides, 95.
BIECHELE (Dr Max). Les procédés chimiques et les calculs stœchiométriques, 424.
BOBY de la CHAPELLE. Conférence sur la pomologie agricole, 400.
BONNET (J.). Etude de la législation allemande sur les brevets d'invention, 376.
BOULANGER. La télégraphie sans fil et les ondes électriques, 400.
CONFÉRENCE de Bruxelles et le régime des sucres, 208.
CONGRÈS (IVe) de Chimie pure et appliquée à Paris, 303, 352.
CONGRÈS international de la propriété industrielle, 95.
FABRE (L.). Contribution à l'étude de la méthode dans les sciences expérimentales, 92.
FISCHER et GUTH. Der Neubau des ersten chemischen Instituts der Universität Berlin, 92.
GUILBERT. Les générateurs d'électricité à l'Exposition de 1900 ; 336.
HANGEST (H. d'). Les bouilleurs de crû contre l'alcool industriel, 303.
HOSPITALIER (E.) et MONTPELLIER (J. A.). Electricité à l'Exposition de 1900 ; 95, 336.
INTERNATIONAL CATALOGUE of scientific Literature, 376.
LEBEAUD, FONTENELLE (J. de), MALEPEYRE (P.). Nouveau manuel complet du distillateur-liquoriste, 95.
LEHNER (S.). Die Kunststeine, 376.
MELLOR (J.-W.). Higher Mathematics for Students of Chemistry and Physics, 423.
NAMIAS (R.). Chimie photographique, 256.
NANSOUTY (M. de). L'année industrielle pour 1901 ; 270.
NICKLÈS (R.). De l'existence possible de la houille en Meurthe-et-Moselle et des points où il faut la rechercher, 400.
PIESSE (J.). Chimie des parfums et la fabrication des Essences, 472.
POIRÉ, PERRIER, JOANNIS. Nouveau dictionnaire des sciences et de leurs applications, 336 ; 471.
POULENC. Les nouveautés chimiques pour 1902, 288.
RŒSSING (A.). Geschichte der Metalle, 148.
THE NEW VOLUMES of the Encyclopedia britannia, 399.
THOMPSON (W.-P.). Handbook of Patent Law, 424.
VIGNES (E.). Manuel pratique et juridique du commerçant et de l'industriel, 95.

Digitized by Google

TABLE GÉNÉRALE DES ILLUSTRATIONS

PORTRAITS de MM. P. Schutzenberger, 113. — Ch. Lauth, 115. — C.-M. Gariel, 117. — Dr R. Knietsch, 51. — H. Moissan, 379. — Chabrié, 381.

CHIMIE INDUSTRIELLE. Four à grès de Beauvais, 7 (2 fig.); 8. — Grès d'art de Villeroy et Boch de Mettlach, 9; 11. — Appareil pour analyse des gaz de haut fourneau et gazogène, 15 (2 fig.). — Usines de carbonisation du bois de Premery, 29. — Demeurs, 29. — Voutré, 31. — Moulin Rouge, 31 — Appareil pour la fabrication de l'acide sulfurique fumant, 57 (6 fig.). — Appareil pour mesurer la conductibilité électrique de l'acide sulfurique, 70. — Appareil de Fuchs pour déterminer les résistances électriques, 106. — Batterie de cent ozoneurs de la sucrerie de Noyons, 135. — Epreuves obtenues avec le spectrosensitomètre Belin, 217 (2 fig.). — Différents types de becs Bullier, 220 (3 fig.). — Bec English, 222. — Bec Bunsen, 223. — Machine à polir du laboratoire de la Sorbonne, 227. — Eclairage en métallographie microscopique, 229 (6 fig.). — Eclaireur vertical de Nachet, 230. — Arc à mercure, 230. — Installation microphotographique du laboratoire de la Sorbonne, 231. — Microscope Nachet pour étude des métaux, 231. — Microscope Le Châtelier, même usage, 232. — Levures pour cidres, 281. — Eclairage des wagons à l'acétylène, 297. — Fabrication des cyanures : cuve filtrante, 390. — Batterie de lixiviation, 392. — Appareil pour transformer les ferrocyanures insolubles en produits solubles. — Installation pour traitement des os, 413; 414; 415; 416; 417.

CARTES. PLANS, etc. Carte des environs de Beauvais, habités par les fabricants de grès, 5. — Carte du Westerwald habité par les gréiers de Hesse-Nassau, 8. — Carte de France : pays de distillation du bois, 26. — Plan de l'Institut chimique de Berlin, 143. — Vue extérieure de l'Institut de Chimie pure et appliquée de Paris, 381. — Salle de travail et salle de préparation d'essais industriels du même Institut, 283 (2 fig.). — Vues de la distillerie de la Maison Marie, Brizard et Roger, 370; 372. — Plans de l'Ecole de Physique et Chimie industrielles de la Ville de Paris, 119; 120; 121.

TABLEAUX ET GRAPHIQUES. Produits fournis par la distillation du bois, 26. — Courbes des différentes propriétés des divers acides sulfuriques, 63. — Représentation de l'action entre l'oxygène et les acides sulfureux et sulfurique, 63 (2 graphiq.). — Points de fusion des mélanges d'acide et d'anhydride sulfuriques, 65. — Poids spécifique d'SO^4H^2 fumant, 66 (3 tableaux). — Chaleur spécifique de l'acide sulfurique, 67; 68. — Sa chaleur de dissolution, 68; 69 (3 tab.). — Sa résistance électrique, 70; 71 (2 tab.). — Courbes de points de fusion des divers acides sulfuriques, tableau hors texte pour être placé, 470. — Attaque du fer forgé par SO^4H^2, 72; 73. — Courbe des points d'ébullition d'SO^4H^2, 72; 73. — Sa tension de vapeur, 74; 75. — Sa viscosité, 75; 76. — Hauteur de son ascension capillaire, 76. — Table pour le calcul de la teneur d'un acide en anhydride, 83. — Mesures photométriques des brûleurs à incandescence à l'acétylène, 85, — Diminution du pouvoir éclairant de l'acétylène avec le temps, 85. — Prix des différents agents d'éclairage, 86. — Température de quelques flammes, 87. — Limite d'explosion de quelques mélanges gazeux, 88. — Pouvoir calorifique de quelques vapeurs et gaz, 88; 90. — Vitesse de transport des ions à 25° pour des dilutions infinies, 123. — Production du sucre : dans le monde, 156; en France, 156; dans différents pays, 158. — Rendement de la sucrerie dans différents pays, 158; 159. — Produit de l'impôt sur le sucre, 160. — Consommation mondiale de, 160; 161. — Analyse des minettes du grand-duché de Luxembourg 210. — Analyse de minerais phosphoreux, 210. — Analyse de laitiers, 211. — Analyse de scorie Thomas, 211. — Et de celles de Martin-Siemens, 214; 215. — Courbe de la variation magnétique des alliages de ferrosilicium, 247. — Corps prenant naissance dans la distillation de la houille, 342. — Teneur de quelques houilles en azote, 343. — Echelle de Gollner, 359. — Echelle de Behrens, 360. — Métallographie microscopique (16 fig.) pour être placées p. 364; 365. — Analyse des minerais de vanadium, 402.

ERRATUM

Page de garde 671 1re colonne 10me brevet en descendant *au lieu de* 222152 *lire* 322152.

Propriétaire-Gérant: George F. JAUBERT

IMPRIMERIES CERF.

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

This book should be returned to the Library on or before the last date stamped below.

A fine of five cents a day is incurred by retaining it beyond the specified time.

Please return promptly.

AUG 20 1922

G. E. Stechert & Co.
Alfred Hafner
New York

Digitized by Google

Digitized by Google